

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská
metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

VLIV TEPELNÉHO PŮSOBENÍ NA MIKROSTRUKTURU
A VLASTNOSTI ZIRKONIOVÝCH SLITIN

Autor: **Bc. Zdeněk Jansa**

Vedoucí práce: **Doc. Ing. Olga BLÁHOVÁ, Ph.d.**

Akademický rok 2017/2018

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Zdeněk JANSA

Osobní číslo: S16N0050K

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství

Studijní obor: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

Název tématu: Vliv tepelného působení na mikrostrukturu a vlastnosti zirkoniových slitin

Zadávací katedra: Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Využití zirkoniových slitin v jaderném strojírenství.
2. Působení prostředí a teploty na mikrostrukturu a vlastnosti zirkoniových slitin.
3. Hodnocení fázového složení, mikrostruktury a lokálních mechanických vlastností dodaných vzorků.
4. Diskuse výsledků.
5. Závěr.

Rozsah grafických prací: fotodokumentace, obrázky
Rozsah kvalifikační práce: 50-60 stran
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:

BLÁHOVÁ, O.: *Investigation of local mechanical properties of zirconium alloys using nanoindentation.* Chemické Listy, 105, 2011, p. 163-166

MEDLÍN, R., ŘÍHA, J., BLÁHOVÁ, O.: *Microstructure and local mechanical characteristics of Zr1Nb alloy after hardening.* Chemické Listy, 105, 2011, p. 202-205

NÉGYESI, M., BLÁHOVÁ, O. et al.: *Microstructure evolution in Zr1Nb fuel cladding during high temperature oxidation.* Journal of Nuclear Materials, 416, 2011, p. 298-302

NÉGYESI, M., BURDA, J., BLÁHOVÁ, O. et al.: *The influence of hydrogen on oxygen distribution inside Zry-4 fuel cladding.* J. of NuclearMaterials, 416, 2011, p. 288-292

ŘÍHA, J., BLÁHOVÁ, O., ŠUTTA, P.: *Fázové přeměny slitiny Zr-1Nb a jejich vliv na lokální mechanické vlastnosti.* Chemické listy, 2011, roč. 105, č. S, s. 210-213

NÉGYESI, M., BLÁHOVÁ, O. et al.: *Influence of hydrogen content on microstructure and mechanical properties of Zr1Nb fuel cladding after high-temperature oxidation.* Key Engineering Materials 662, 2015, p. 35-38


Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Olga Bláhová, Ph.D.
Nové technologie - výzkumné centrum
Konzultant diplomové práce: Ing. Věra Vrtílková
UJP s.r.o., Zbraslav

Datum zadání diplomové práce: 20. září 2017
Termín odevzdání diplomové práce: 25. května 2018


Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan

L.S.




Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž
vedoucí katedry

V Plzni dne 20. září 2017

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne:

.....
podpis autora

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval za odborné vedení a poskytnutí cenných rad své vedoucí práce Doc. Olze Bláhové, Ph.D. Dále bych rád poděkoval Doc. RNDr. Pavolu Šuttovi za mnoho cenných rad v rámci rentgenové difrakce. Díky také patří za poskytnutí rad při provádění metalografických vzorků Ing. Vojtěchovi Průchovi z KMM, ZČU, čehož si velice vážím.

Dále bych chtěl poděkovat Ing Věře Vrtílkové z UJP PRAHA a.s. za poskytnutí vzorků pro experimentální program a za cenné konzultace.

Diplomová práce vznikla na základě řešení studentského projektu SGS – 2018-051 „Aplikace nových postupů úpravy a testování povrchu i objemových materiálů za účelem zvýšení uplatnitelnosti konstrukčního celku nebo pracovního nástroje v průmyslové praxi“

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Jansa	Jméno Zdeněk		
STUDIJNÍ OBOR	3911T016 „Materiálové inženýrství a strojní metalurgie“			
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Bláhová, Ph.D.		Jméno Olga	
PRACOVISŤE	ZČU - FST - KMM			
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte	
NÁZEV PRÁCE	VLIV TEPELNÉHO PŮSOBNÍ NA MIKROSTRUKTURU A VLASTNOSTI ZIRKONIOVÝCH SLITIN			

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2018
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	62	TEXTOVÁ ČÁST	62	GRAFICKÁ ČÁST	
---------------	----	---------------------	----	----------------------	--

<p style="text-align: center;">STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p>	<p>Diplomová práce obsahuje popis zirkonia a jeho slitin a zabývá se otázkou fázových přeměn při nízko, ale hlavně vysokoteplotní expozici. Zejména v souvislosti s havárií jaderných reaktorů typu LOCA (Loss-of-coolant-accident). Experimentální program je zaměřen na hodnocení vlivu tenkých vrstev z chromu, nitridu chromu a jejich kombinací. K hodnocení bylo užito rtg. difrakce, skenovacího elektronového mikroskopu a analýzy energiově disperzního spektra. Zjištěné informace byly doplněny pozorováním ve světelném mikroskopu. Výsledkem je určení nejlepší kombinace zirkoniové slitiny a tenké vrstvy z hodnocených vzorků.</p>
<p style="text-align: center;">KLÍČOVÁ SLOVA</p> <p style="text-align: center;">ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p>	<p style="text-align: center;">zirkonium, slitiny zirkonia, LOCA, oxidace, tenká vrstva, rtg. difrakce, skenovací elektronová mikroskopie, energiově disperzní spektrum, světelná mikroskopie</p>

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Jansa	Name Zdeněk	
FIELD OF STUDY	3911T016 “ Materials Engineering and Engineering Metallurgy“		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Bláhová, Ph.D.	Name Olga	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	The influence of thermal action on the microstructure and the properties of zirconium alloys		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2018
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	62	TEXT PART	62	GRAPHICAL PART	
----------------	----	------------------	----	-----------------------	--

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	<p>This thesis consist describing of zirconium and their alloys. Also deals with the question of phase transformation with low and high-temperature exposure.especially in relation to the accident of nuclear reactors called LOCA (Loos-of-coolant-accident). Experimental program is focused on the evaluation of thin layer from chromium, nitride chromium and their combinations. For evaloation was used an x-ray diffraction, a scannig electron microscopy and an energy dispersive spectroscopy. The found information was supplemented by observation in a light microscopy. The result of the experiment is the best combination of thin layer</p>
KEY WORDS	<p style="text-align: center;">zirconium, zirconium alloys, LOCA, oxidation, thin layer, x-ray diffraction, scannig electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, light microscopy</p>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

α -Zr	-	nízkoteplotní fáze
HCP	-	hexagonal close packed (šesterečná těsně uspořádaná mřížka)
α -Zr(O)-	-	vysokoteplotní fáze stabilizovaná kyslíkem
β	-	vysokoteplotní fáze stabilizovaná niobem
BCC	-	body cubic centred (kubická prostorově středěná mřížka)
$(\alpha+\beta)$ Zr-	-	přechodová oblast
$T_{\alpha/\alpha+\beta}$ -	-	teplota začátku fázové transformace α -Zr na β -Zr
$T_{\alpha+\beta/\beta}$ -	-	teplota konce fázové transformace α -Zr na β -Zr
PWR	-	Pressurized Water Reactor
VVER	-	Vodo-Vodjanoj Energetičeskij Reaktor
BWR	-	Boiling Water Reactor
Zr	-	Zirkonium
Nb	-	Niob
Cr	-	chrom
ZrCr	-	eutektikum zirkonia a chromu
CrN	-	nitrid chromu
Cr ₂ N	-	podstechiometrický nitrid chromu
ZrSiO ₄ -	-	křemičitan zirkoničitý
ZrO ₂	-	oxid zirkoničitý
SEM	-	skenovací elektronový mikroskop
EDS	-	energievě disperzní spektrometrie
Rtg.	-	rentgenové záření
LOCA	-	havárie jaderných reaktorů Loss-of-coolant-accident
μ m	-	mikrometr (0,001 mm)
UJP	-	Ústav jaderného paliva, UJP PRAHA a.s.

Obsah

Úvod

Rešeršní část	11
1. Historická fakta	11
2. Zirkonium.....	11
2.1 Popis	11
2.2 Využití.....	12
3. Vliv vybraných prvků na vlastnosti zirkonia.....	13
3.1 Zirkonium – kyslík	13
3.2 Zirkonium – vodík.....	14
4. Slitiny zirkonia	15
4.1 Slitiny Zircaloy.....	16
4.2 Slitiny Zr-Nb	17
5. Podmínky provozování a havárie LOCA	19
5.1 Nízkoteplotní oxidace.....	20
5.2 Vysokoteplotní oxidace	21
5.3 Ochlazování.....	23
5.4 Struktura po vysokoteplotní expozici	25
6. Vývoji zirkoniových slitin a jejich ochrany	26
7. Metody hodnocení struktury	26
7.1 Světelná mikroskopie	26
7.2 Elektronová mikroskopie	26
7.3 Difrakce	27
7.4 Nanoindentační měření.....	28
Experimentální část	29
8. Experiment	29
8.1 Motivace experimentu	29
8.2 Experimentální materiál	29
9. Experimentální vybavení	30
9.1 Difraktometr Panalytical X’Pert Pro	30
9.1.1 Vysokoteplotní komora Anton Paar HTK 1200N	32
9.2 Elektronový mikroskop JSF 7600	33
10. Výsledky měření vzorků	34
10.1 RTG difrakce.....	34

10.1.1	Podmínky experimentu.....	34
10.1.2	Data standardů.....	35
10.1.3	Výsledky měření difrakce.....	37
10.2	SEM a EDS	40
10.2.1	Vzorky hodnocené pomocí SEM.....	40
10.2.2	Vzorek č. 5	40
10.2.3	Vzorek č. 6 a č. 7.....	41
10.2.4	Vzorek č. 8 a č. 9.....	44
10.3	Optická mikroskopie	47
10.3.1	Příprava vzorků	47
10.3.2	Výsledky zkoumání.....	48
11.	Diskuze výsledků.....	54
11.1	Vzorek č. 1	54
11.2	Vzorek č. 2 a č. 5.....	55
11.3	Vzorek č. 3, č. 6 a č. 7.....	56
11.4	Vzorek č. 4, č. 8 a č. 9.....	57
12.	Závěr.....	58
	Zdroje:.....	61

Úvod

Předkládaná práce se skládá ze dvou částí. V první části je pojednáno o materiálu, který je svými mechanickými a chemickými vlastnostmi předurčen pro výrobu jednotlivých součástí konstrukce jaderných reaktorů. Zirkonium a jeho slitiny se již delší dobu používají pro výrobu součástí různých typů jaderných reaktorů, zejména pak na výrobu palivových tyčí, ve kterých je hermeticky uzavřeno jaderné palivo. Zde se využívá schopnosti zirkonia nezpomalovat tepelné neutrony a nebrání tak řetězové reakci v aktivní zóně jaderného reaktoru. V první části jsou tak popsány vlastnosti zirkonia a jeho slitin, vliv legujících a doprovodných prvků ve slitinách. Dále jsou popsány fázové transformace zirkoniové slitiny během havárie typu LOCA. V závěru první části jsou představeny možné varianty zvýšení bezpečnosti a prodloužení životnosti

V experimentální části je popsáno zkoumání vzorků slitiny zirkonia s niobem pod označením E110_{ETE}. Vzorky byly na vnější straně opatřeny tenkými vrstvami, a to chromu (Cr), nitridu chromu (CrN), dvouvrstvy nitridu chromu a chromu (CrN + Cr) a podstechiometrického nitridu chromu a chromu (Cr₂N + Cr). Ke zkoumání byly dodány vzorky z ÚJP Praha Zbraslav. První vzorky ve stavu před vysokoteplotní expozicí a v další fázi experimentu teplotně zpracované při teplotě 1200 °C v prostředí páry po dobu 30 minut. K hodnocení struktury a proběhlých fázových transformací bylo využito metod rentgenové difrakce s využitím vysokoteplotní komory pro zkoumání fázových transformací tenkých vrstev. Dále potom bylo využito skenovacího elektronového mikroskopu k posouzení mikrostruktury vybraných vzorků. V SEM byly vzorky podrobeny zkoumání metodou energiově disperzní spektroskopie, ke zjištění distribuce prvků ve slitině. Jednalo se o kyslík (O), chrom (Cr), zirkonium (Zr) a niob (Nb). Na závěr byly vybrané vzorky zkoumány ve světelném mikroskopu.

Předkládaná práce je součástí hlubšího řešení problematiky využití zirkoniových slitin v jaderném průmyslu a zaměřuje se na vývoj mikrostruktury (kinetiku růstu vrstvy α -Zr(O)), distribuci kyslíku a chromu v tenkých vrstvách a matici povlakových trubek ze slitiny E110_{ETE} v rozmezí teplot 800-1200 °C a ovlivnění jejich mikrostruktury a vlastností užitím tenkých povrchových vrstev.

Rešeršní část

1. Historická fakta

Zirkonium jako samostatný prvek se v přírodě v čisté formě nevyskytuje a nalézá se pouze ve formě minerálů. Nejznámějším zástupcem minerálů, které obsahují zirkonium, je křemičitan zirkoničitý nazývaný zirkon ($ZrSiO_4$), viz obrázek č. 1, a dále oxid zirkonia ZrO_2 nazývaný baddeleyit.



Obr. č. 1 – Vzorek křemičitanu zirkoničitého, [1]

Objevitelem zirkonia je považován německý chemik Martin Heinrich Klaproth, který tento prvek získal roku 1789 zahříváním zirkonu z naleziště na Srí Lance, známého pod označením jargon, společně s hydroxidem sodným. Výsledek reakce byl vznik oxidu, v němž byl následně identifikován nový prvek pojmenovaný zirkonium. Tento postup však nevyhovoval k získání čistého zirkonia. V následujících letech bylo provedeno několik pokusů, jak získat čisté zirkonium. V roce 1824 získal švédský chemik Jönsi Jakob Berzelius černý prášek, který obsahoval 93% zirkonia a to redukcí fluorzirkonátu draslíku K_2ZrF_6 sodíkem. Naprosto čisté zirkonium, upotřebitelné pro další zpracování, bylo získáno až v roce 1925, a to skupinou holandských vědců metodou tepelné disociace jodidu zirkonia. V současnosti se čisté zirkonium získává redukcí chloridu zirkonia hořčíkem Krollovou metodou. Metoda je pojmenována po lucemburském metalurgovi Williamu Justinu Krollovi, který tuto metodu vynalezl a prakticky odzkoušel v roce 1947 [1].

2. Zirkonium

2.1 Popis

Zirkonium se vyskytuje ve dvou modifikacích, a to nízkoteplotní fáze α -Zr s těsně uspořádanou hexagonální mřížkou (HCP) a vysokoteplotní fáze β -Zr s kubickou, prostorově centrovanou mřížkou (BCC). Jedná se tedy o alotropní prvek s teplotou alotropní přeměny 826 °C. Vysokoteplotní fáze je stabilní do teploty 1850 °C, kdy dochází k tání zirkonia. Zirkonium se vyrábí ve dvou formách, v kusové podobě ve formě, svitků, plechů nebo drátů, anebo v černé práškové formě. Prášková forma je pyromorfní a snadno dochází k jejímu

samovznícení, obzvláště za zvýšených teplot. Kusová forma je na vzduchu stálá. Vybrané fyzikální vlastnosti zirkonia jsou uvedené v tabulce č. 1.

Relativní atomová hmotnost	91,224
Teplota tání	1852 [°C]
Teplota varu	4377 [°C]
Elektronegativita	1,33
Objemová hmotnost α -Zr	6490 ÷ 6530 [kg.m ⁻³]
Objemová hmotnost β -Zr	6400 [kg.m ⁻³]
Atomový poloměr	0,209 [nm]
Tepelná vodivost	22,7 [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
Teplotní roztažnost	5,9 [μ m.m ⁻¹ .K ⁻¹]

Tab. č. 1 – Vybrané fyzikální vlastnosti zirkonia [2,3]

Zirkonium je charakteristické svojí korozní odolností a chemickou stálostí. Zirkonium je zcela netečné k působení vody, stejně tak odolává působení většiny běžných minerálních kyselin i roztoků alkalických hydroxidů. Odolává tak působení kyseliny sírové, chlorovodíkové nebo dusičné, a to do 100 °C. Nejúčinnějším rozpouštědlem zirkonia je kyselina fluorovodíková nebo její směsi s jinými minerálními kyselinami. Dobrým rozpouštědlem je také vroucí kyselina sírová.

Při zahřátí zirkonia na teplotu 400 ÷ 600 °C dochází k reakci s okolní atmosférou a povrch zirkonia se pokrývá tenkou vrstvou oxidu. Zirkonium má vysokou afinitu ke kyslíku, dusíku a vodíku. Při teplotách 600 ÷ 700 °C tak dochází k reakci kyslíku a dusíku za vzniku oxidu ZrO₂ a nitridu ZrN, které mají shodně vysokou teplotu tání a vysokou tvrdost. V rozmezí teplot 300 ÷ 1000 °C dochází k prudké absorpci vodíku do struktury, čímž dochází ke zvýšení tvrdosti a zároveň k velice nežádoucímu zvýšení křehkosti [2,3].

Do zirkonia se z důvodu zlepšení mechanických, korozních a technologických vlastností přidává řada prvků, jako je cín, železo, kyslík, niob, chrom. Další prvky jsou ve slitinách obsaženy jako nečistoty z výrobních procesů, zejména fluor, vápník, síra a dusík, ale i jiné. Dále budou zmíněny především slitiny pro jadernou energetiku pro výrobu palivových tyčí. Jedná se o slitiny, kde je hlavní legující látkou cín, to jsou slitiny Zircaloy a ZirloTM. A dále slitiny, kde hlavním legujícím prvkem je niob, jako jsou E110, E635, M5TM.

2.2 Využití

Vzhledem k výše uvedeným chemickým a mechanickým vlastnostem zirkonium a jeho slitiny nacházejí velmi široké spektrum využití. Obzvláště slitiny zirkonia jsou v průmyslu velmi ceněné.

V čisté formě se používá v metalurgii pro úpravu ocelí. Využívá se jeho vysoké afinity ke kyslíku a používá se tak při uklidňování ocelí. Vysokou afinitu má také k fosforu a síře a je tak používán jako dezoxidovadlo. V případě korozivzdorných a žáruvzdorných ocelí se do

taveniny přidává ve formě ferosilikozirkonia o složení 40 – 45 % Zr, 20 – 24 % Si a ve zbytku Fe.

Čistého zirkonia se s výhodou používá v pyrotechnice a fotografických blescích, kde se využívá jeho vlastnost snadného vznícení při nízké teplotě a vysoké rychlosti hoření.

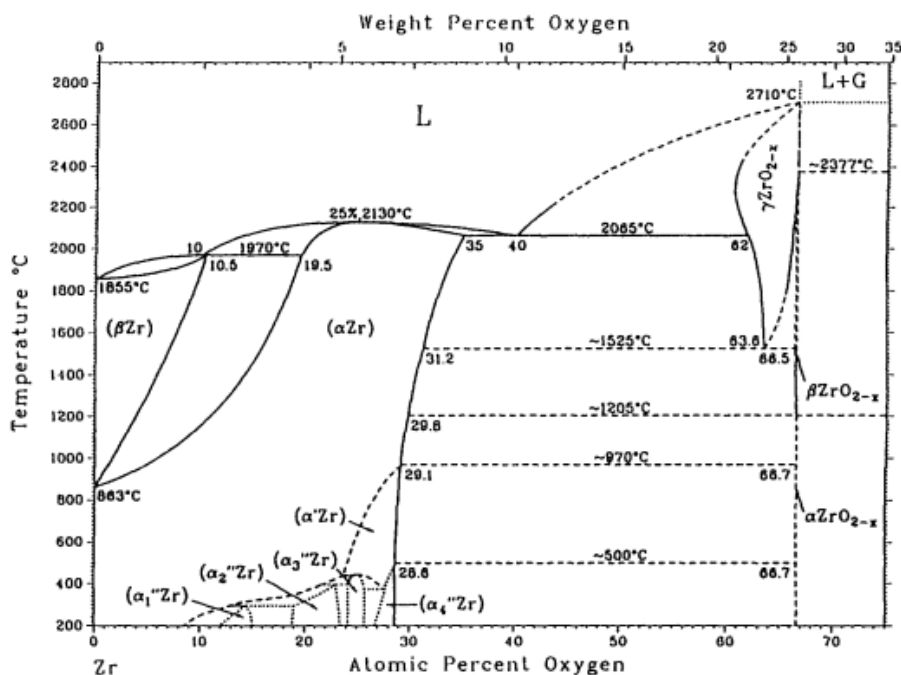
Přes výše uvedené příklady využití zirkonia, je v současné době hlavní oblastí využití tohoto prvku jaderná energetika. Zirkonium se zde používá převážně ve formě slitin. Pro použití zirkonia do slitin pro jadernou energetiku má jednu podstatnou podmínku, která se týká čistoty vstupního materiálu. Zirkonium se v přírodě vyskytuje společně s hafniem, které je chemicky velmi podobné jako zirkonium. Zirkonium je pro jadernou energetiku výhodné z několika důvodů. Mimo vynikající korozní odolnost a dobré mechanické vlastnosti je to především velmi nízký účinný průřez pro záchyt tepelných neutronů. A zde je důležitá technologie přípravy vstupního materiálu, neboť hafnium má naopak vysoký účinný průřez pro záchyt tepelných neutronů, což je pro použití v jaderných reaktorech nežádoucí vlastnost. Rozdíl těchto hodnot je značný. U zirkonia činí $0,18 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ a v případě hafnia je tento účinný průřez přibližně 600x vyšší.

Vzhledem k výše uvedeným vlastnostem, tedy nízkému účinnému průřezu, vysoké korozní odolnosti a dobrým mechanickým vlastnostem, je zirkonium a jeho slitiny více než vhodné jako materiál v jaderných reaktorech tlakovodních (PWR, ruskou variantou je reaktor VVER) i varných (BWR). Materiál se používá pro výrobu tyčí obsahujících jaderné palivo. Využívají se tak jak ochranný prvek jaderného paliva před účinky okolního prostředí a vzniku havarijních stavů. Jaderné palivo je v tyčích ze slitin zirkonia umístěno v prostředí vody o teplotě 324 °C a tlaku 15,7 MPa v případě reaktorů PWR (VVER), respektive o teplotě 286 °C a tlaku 7 MPa v případě reaktorů typu BWR [4].

3. Vliv vybraných prvků na vlastnosti zirkonia

3.1 Zirkonium – kyslík

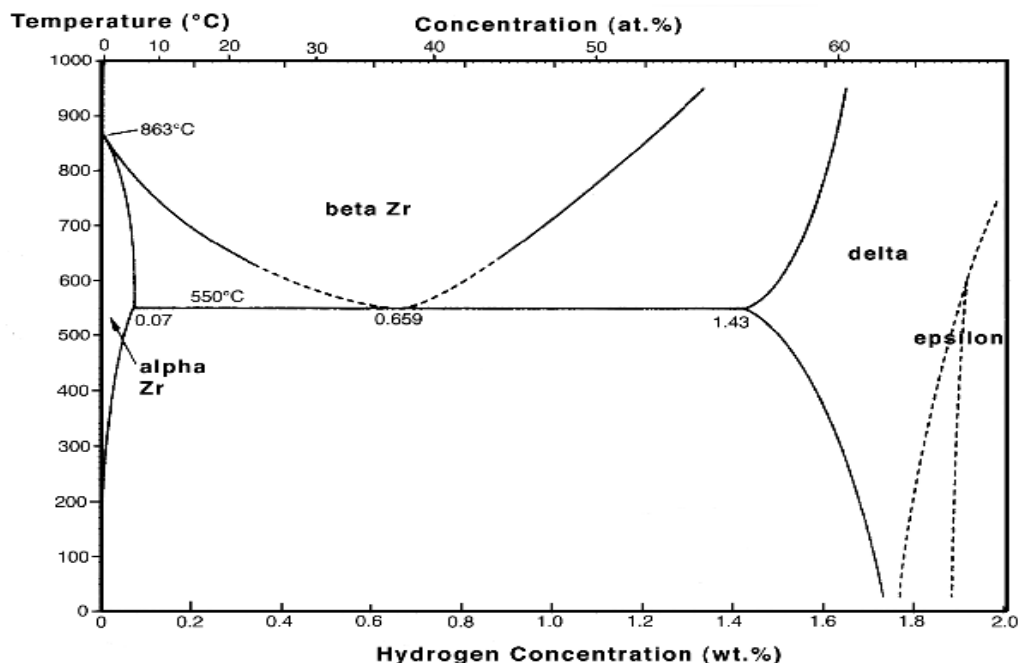
Jak již bylo uvedeno, zirkonium má vysokou afinitu ke kyslíku, se kterým vytváří v binárním systému Zr-O tuhý roztok do koncentrace přibližně 27 at. % kyslíku, viz obrázek č. 2. Kyslík vykazuje vysokou rozpustnost ve fázi α -Zr. V této fázi obsazují atomy kyslíku oktaedrální intersticiální polohy hexagonální mřížky. Není technicky možné získat čisté zirkonium zcela prosté kyslíku, neboť i v tomto stavu se v zirkoniu nachází asi 1000 ppm. Koncentrace kyslíku nadále stoupá s postupujícím zpracováním zirkonia. Vliv kyslíku na mechanické vlastnosti zirkonia a jeho slitin se vyznačují zvýšením pevnosti a tvrdosti, a to při nízkých i vysokých teplotách [5].



Obr. č. 2 – Binární fázový diagram soustavy Zr-O [6]

3.2 Zirkonium – vodík

V porovnání s kyslíkem je rozpustnost vodíku v zirkoniu velmi malá, maximální rozpustnost ve fázi α -Zr je při teplotě 550 °C 0,07 hmot. %, viz obrázek 3. Při pokojové teplotě je rozpustnost blízká nule. Stejně jako v případě kyslíku, ani u vodíku nelze dosáhnout zcela čistého zirkonia. Ono téměř nulové množství je řádově 0,001 hmot. %. Vodík má v matici zirkonia velmi vysokou pohyblivost a dochází tak k poměrně snadnému pronikání atomů vodíku do hloubky materiálu. Za určitých podmínek, převážně působením vysoké teploty, dochází k pronikání atomů vodíku i přes ochrannou vrstvu oxidů na povrchu zirkoniových slitin. Ve vnitřní struktuře tak vznikají hydridy, které jsou křehké a výrazně ovlivňují mechanické vlastnosti materiálu, převážně odolnost proti porušení. V materiálu tak může docházet k hromadění energie v místech vzniku těchto křehkých hydridů, jejich růstu až do dosažení kritických podmínek vzniku křehké trhliny a jejímu dalšímu, již podkritickému růstu. Na rozdíl od kyslíku, obsazují atomy vodíku tetraedrální intersticiální pozice v hexagonální mřížce fáze α -Zr. Rozpustnost je ovlivněna přítomností kyslíku v oktaedrálních pozicích a rozpustnost vodíku snižují [5].



Obr. č. 3 – Binární fázový diagram soustavy Zr-H [6]

4. Slitiny zirkonia

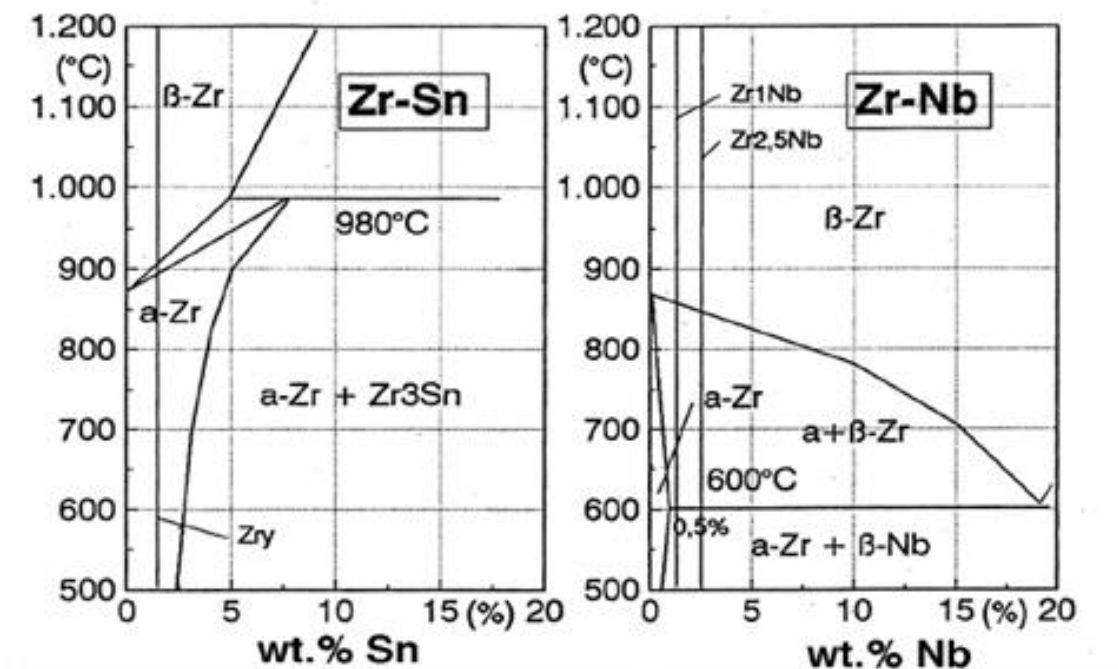
Výzkum a vývoj zirkoniových slitin byl iniciován zpočátku jako potřeba získání vhodného materiálu pro konstrukci jaderných reaktorů, které měly pohánět vojenské lodě a ponorky. Tyto slitiny měly nahradit na exponovaných místech původně používané korozivzdorné oceli. Postupným vývojem byla jako první slitina použitá pro výrobu tlakovodního reaktoru použita slitina vyvinutá v USA pod názvem Zircaloy-2, která byla legována železem, niobem, chromem a cínem. Jednalo se o tlakovodní reaktor vyrobený společností Westinghouse a použitý byl na jaderné ponorce s příznačným názvem Nautilus [7].

Souběžně s vývojem zirkoniových slitin v USA, probíhal výzkum a vývoj těchto slitin v SSSR. Zde byly od počátku prováděny pokusy s legováním niobem. V bývalém SSSR byly tyto slitiny využívány jak ve vojenském, tak v energetickém průmyslu. Jednalo se zejména o slitiny E110, E125 a E635 [8].

Ve všech případech byly legující prvky používány ke zlepšení korozních vlastností slitin. Zejména se jednalo o vliv na tvorbu oxidů, které narůstaly na povrchu materiálu. V počátečních fázích výzkumu docházelo k rychlému růstu zrn těchto oxidů, zesílení vrstvy oxidů a jejich odpadávání. Tímto docházelo k porušování této souvislé vrstvy a ke zhoršování korozní odolnosti materiálů. Postupným vývojem došlo k úpravě chemického složení slitin a tím ke vzniku velkého množství intermetalických fází. To má za následek růst pomalu

oxidujících zrn a vytvoření kompaktnější oxidické vrstvy s menším vnitřním napětím, a tím k výraznému omezení odlupování této oxidické vrstvy [9].

Vliv obou hlavních legujících prvků, tedy cínu a niobu, je však rozdílný. Z obrázku č. 4 je patrný tento rozdíl. Cín ve slitině se zirkoniem funguje jako stabilizátor nízkoteplotní fáze α -Zr. Niob naopak stabilizuje vysokoteplotní fázi β -Zr. Dalším rozdílem je, že cín je ve slitině Zircaloy4 (v diagramu Zry) rozpuštěný zcela, a to i při pokojové teplotě. Niob ve slitině Zr1Nb není zcela rozpustný a je přítomen i ve formě precipitátů β -Nb [10].



Obr. č. 4 - Rovnovážné fázové diagramy Zr-Sn a Zr-Nb [10]

Další legující prvky jsou do slitin přidávány za účelem zejména řešení problému s odlupováním oxidické vrstvy. Jedná se hlavně o železo, nikl a chrom.

4.1 Slitiny Zircaloy

Slitiny označované souhrnně Zircaloy byly z počátku legovány pouze cínem. Cín byl použit pro jeho významný vliv na zvýšení korozní odolnosti. Z původních 5 hmot. % byl postupně snížen na 2,5 hmot. %. Výhodné bylo také, že velice málo zvyšoval příčný profil pro zachyt tepelných neutronů. Cín ve slitině omezoval škodlivý vliv dusík. Nevýhodou byla časová hranice, po jejím dosažení došlo ke zhoršení korozní odolnosti. Nástupcem byla slitina označovaná jako Zircaloy-2. Tato slitina byla legována nejen cínem, ale také železem, chromem a niobem. Složení slitin je uvedeno v přehledné tabulce č. 2. Zvolením tohoto složení slitiny došlo k odstranění problému časové hranice změny korozní odolnosti. Ve srovnání s původní slitinou měla Zircaloy-2 shodné mechanické vlastnosti. Slitina Zircaloy-3 byla oproti předchozí legována menším množstvím cínu (viz tabulka č. 2), které postačovalo pro zamezení negativního vlivu dusíku a nebyla legována chromem a niklem. Měla sice nejlepší korozně odolné vlastnosti, ale měla zároveň horší mechanické vlastnosti. Proto byl vývoj zastaven. Poslední z řady slitin Zircaloy-4 byla vyvinuta s důrazem na potlačení

negativního vlivu vodíku na strukturu a zamezení vzniku nežádoucích křehkých hydridů. Pokusy byl dán do souvislosti vznik hydridů a přítomnost niklu ve slitině. Nikl zvyšuje svoji přítomností absorpci vodíku. Vzhledem k výborným výsledkům slitiny Zircaloy-2, bylo upraveno její složení a odstraněn nikl. Rozdíl v absorpci vodíku u těchto dvou slitin činil 50 %. Železo ve slitině redukuje závislost na výši teploty ve vztahu ke korozi, čímž korozní odolnost zlepšuje [7].

Nežádoucí vlastnosti nejvíce užívané slitiny Zircaloy-4 byly zjištěny v místech styku s koncovkami potrubí z ušlechtilé oceli ANSI-403. Problém se objevil v reaktorech typu CANDU. Zde vlivem zachytu vodíku z těžké vody dochází zásadním způsobem ke snížení pevnosti a odolnosti slitiny proti prasknutí. Tento problém nazvaný Delayed Hydrogen Cracking (DHC) tak má za následek únik štěpného materiálu. Ve spojení s problémem hydridace slitiny a zřejmě i negativnímu vlivu cínu se vyskytuje jev, který je způsoben samotnou produkcí energie ze štěpného materiálu v aktivních zónách jaderných reaktorů. Jedná se o radiační růst a radiační creep. Dochází tak k mechanické deformaci palivových prutů a souborů [11].

Další vývoj slitin typu Zircaloy tak byl zaměřen na snižování množství cínu a dolegování slitiny niobem. Vznikla tak slitiny s označením ZIRLO™ s obsahem niobu 0,8 % a cínu pouze 1 %. Obdobným způsobem se zaměřil vývoj zirkoniových slitin dle „západního“ vzoru v jiných státech, a to Francii, Německu, Japonsku či Jižní Koreji. Složení slitin je však velmi podobné.

Dalším vývojem byla slitina OPTI ZIRLO™, ve které byl zvýšen obsahu niobu na 1 % a obsah cínu snížen na 0,67 % [11].

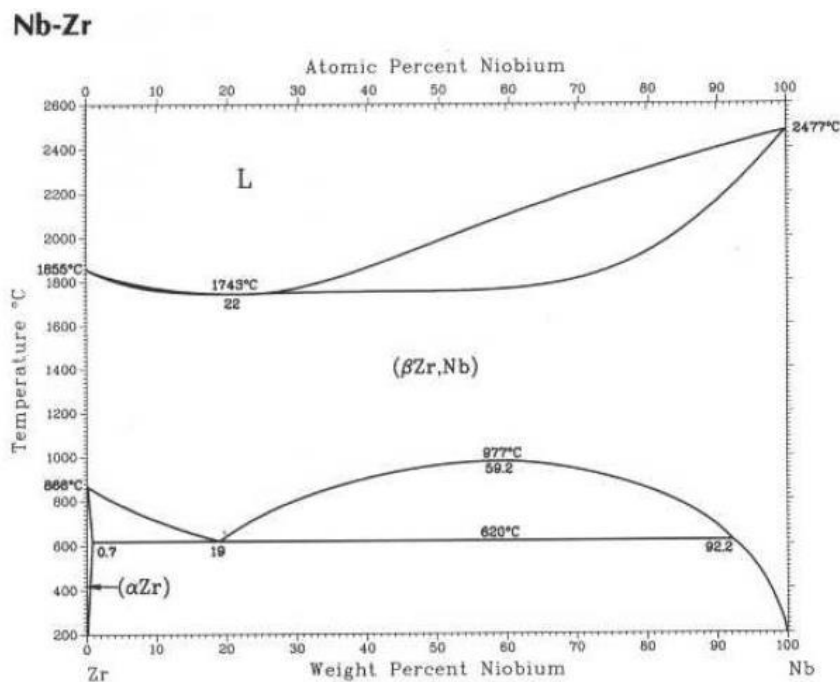
Provenience	Slitina	Obsah prvků v % váhových						
		Nb	Fe	Sn	Cr	Ni	O	Hf
americké	Zircaloy-2		0,135	1,45	0,1	0,055		0,01
	Zircaloy-4		0,21	1,45	0,1			0,01
	ZIRLO™	0,8	0,1	1				
	OPTI ZIRLO™	1	0,1	0,67				
francouzské	M5TM	1	0,04	0				
japonské	MDA	0,5	0,2	0,08	0,1			
	NDA	0,1	0,27	1	0,16	0,01		
	J1-Alloy™	1,8					0,1	
	J2-Alloy™	1,6			0,1		0,1	
	J3-Alloy™	2,5					0,1	

Tab. č. 2 – Složení slitin Zircaloy a podobných [11]

4.2 Slitiny Zr-Nb

Na rozdíl od slitin Zircaloy, vyvíjených ve Spojených státech se vývoj zirkoniových slitin v bývalém Sovětském svazu zaměřil na legující vlastnosti niobu. Niob zlepšuje ve slitinách

zirkonia jak mechanické vlastnosti, tak korozní vlastnosti. Dále snižuje množství vodíku, které difunduje do slitiny vlivem ozáření v aktivní zóně reaktoru a koroze. Niob v binární slitině Zr – Nb vykazuje úplnou rozpustnost ve vysokoteplotní fázi β -Zr. Při tepelném zpracování slitiny je nutné dodržet teplotní režim ve finální části zpracování. Pokusy bylo dokázáno, že v případě nedodržení žíhací teploty pod teplotou fázové přeměny fáze β na α , která nastává při teploty 620 °C, viz obrázek 5, dochází ve slitině k přítomnosti β -Zr fáze na úkor β -Nb fáze, což vede ke zhoršení korozní odolnosti. Dodržením žíhací teploty pod teplotou fázové přeměny, nebo dokončení tepelného zpracování slitiny pod touto teplotou po dostatečně dlouhou dobu, vede k rozpadu β -Zr fáze na α -Zr fázi a β -Nb fázi [12].



Obr. č. 5 – Binární fázový diagram soustavy Zr-Nb [6]

Původními slitinami, které se v bývalém Sovětském svazu úspěšně vyzkoušely v běžném provozu reaktorů, byly slitiny E110 a E125. Obě tyto slitiny byly legovány niobem o koncentraci 1 hmot. % u slitiny E110, respektive 2,5 hmot. % v případě E125. Slitina E110 byla používána jako materiál ochranných tyčí jaderného paliva v reaktorech typu VVER a RBMK a slitina E125 byla použita pro výrobu tlakových kanálků reaktorů typu RBMK. Vzhledem ke skutečnosti, že obě slitiny mají výborné korozní a mechanické vlastnosti, používají se v již provozovaných reaktorech do současné doby [12].

Na základě dalšího výzkumu byla z předchozích slitin vyvinuta slitina E635, která byla mimo niob dolegována cínem a železem. Jedná se v podstatě o kombinaci slitin na bázi Zr-Nb a Zircaloy, kdy kombinuje jejich vhodné vlastnosti pro použití v jaderném průmyslu, ale již neobsahuje limitující vlastnosti, jako je například omezení difuze vodíku do struktury. Slitina je tak používána v obou typech jaderných reaktorů sovětské, později ruské, provenience. Dalším vývojem, zaměřeným stejně jako u slitin „západního typu“, došlo ke snížení obsahu cínu a vzniku modifikované slitiny E635M. Složení slitin používaných ve „východních“ reaktorech je uvedeno v tabulce č. 3 [11].

Provenience	Slitina	Obsah prvků v % váhových						
		Nb	Fe	Sn	Cr	Ni	O	Hf
ruské	E110	1,07 ±0,1					400± 100	0,05
	E110M	1	0,1				0,12	0,01
	E110 _{ETE}	1,01					0,071	
	E635	1	0,33	1,2			0,05-0,12	
	E635M	0,7-0,9	0,3-0,4	0,7-0,9			0,04-1	

Tab. č. 3 – Složení slitin Zr-Nb [11]

Použití niobu jako legujícího prvku ve slitinách zirkonia pro potřeby použití v jaderné energetice bylo zkoumáno také v Kanadě. Zde se slitina používá v reaktorech používajících jako chladivo i moderátor těžkou vodu D₂O – deuterium. Na rozdíl od sovětských slitin, obsahuje slitina pro kanadské reaktory 2,5 hmot. % Nb a 0,5 hmot. % Cu, což slitině oproti sovětským dává lepší mechanické vlastnosti [11].

5. Podmínky provozování a havárie LOCA

Jak již bylo uvedeno, je při běžném provozu v jaderném reaktoru typu VVER stěna povlakové trubky v kontaktu s vodou o teplotě 320 °C a tlaku 16 MPa. Za těchto zcela běžných provozních podmínek dochází při kontaktu povrchu trubky s vodou k její expozici za současného uvolňování vodíku. Tento jev, běžný také v jiných prostředích i u jiných materiálů, se označuje jako nízkoteplotní oxidace, běžně též koroze. Vzhledem k přítomnosti štěpného materiálu v reaktoru, dochází současně k radiačnímu poškození materiálu povlakových trubek. Toto radiační poškození nemá však žádný vliv na průběh havárie LOCA (Loss of Coolant Accident), protože k vyžhání tohoto typu poškození dojde ještě před fázovou transformací [12]. Zároveň tak nemá vliv na mechanické vlastnosti po proběhlé havárii LOCA. Proto lze k provedení experimentů použít neozářený materiál a ze závěrů těchto experimentů lze vyvodit příslušná kritéria. Experimenty mohou proto probíhat v autoklávech a vysokoteplotních komorách bez rizika manipulaci s ozářeným materiálem.

Nejzávažnějším typem havárií jaderných elektráren s tlakovodními VVER (také varnými BWR) reaktory jsou havárie, kdy zcela dojde k úniku chladícího media, havárie LOCA. V případě této havárie dojde vinou mechanické závady na hlavním napájecím potrubí reaktoru anebo jeho prasknutí. Tím je zcela omezena schopnost chlazení primárního okruhu s nebezpečím přehřátí a tavení štěpného materiálu, případně s jeho únikem do okolí.

V případě, že dojde k tomuto typu havárie, zvyšuje se prudce teplota povlakové trubky na teploty 1000 °C a vyšší. V materiálu povlakové trubky ze slitiny zirkonia dochází k fázové přeměně z nízkoteplotní fáze α-Zr na vysokoteplotní fázi β-Zr. Zároveň dochází k prudkému nárůstu reakce vodní páry s povrchem povlakové trubky. Zároveň může dojít k deformaci povlakové trubky změnou tlaků v reaktoru, jejím porušení a výronu jaderného paliva [13].

Z výše uvedeného vyplývá, že z důvodu závažnosti změn v povlakové trubce značně převyšuje nebezpečí vysokoteplotní oxidace, s okamžitými následky, před nízkoteplotní, která má vliv spíše na celkovou dobu životnosti povlakové trubky.

5.1 Nízkoteplotní oxidace

Při nízkoteplotní expozici dochází k reakci vody s povrchem trubky ze zirkoniové slitiny za vzniku oxidu ZrO_2 . Molekuly vody dále disociují na již vzniklém oxidu. Kyslík difunduje vrstvou oxidu na rozhraní oxid-kov. Na tomto rozhraní dochází ke dvěma procesům. Část molekul kyslíku je absorbována do slitiny a difunduje dále. Vzniká tak gradient kyslíku ve slitině. Další molekuly kyslíku reagují s povrchem trubky za vzniku dalšího oxidu ZrO_2 . Zvětšuje se tím tloušťka oxidické vrstvy. Tato vrstva tvoří bariéru mezi vodou a povrchem trubky a snižuje tak rychlost koroze. Růst oxidické vrstvy je funkcí teploty a doby působení korozního činitele.

Během růstu oxidické vrstvy dochází ke vzniku tlakového napětí v důsledku objemového roztažení vrstvy oxidu. K relaxaci tlakového napětí může dojít několika různými mechanismy. Buď vznikem vysokoteplotní tetragonální fáze oxidu, která je však hustší a stabilnější až za teplot vyšších než 1000 °C. Nebo snížením objemu oxidu vlivem přítomnosti příměsí a nečistot, které mají menší objem v krystalové mřížce. Poslední variantou je vznik oxidačního creepu, kdy dojde k prodloužení materiálu. Pokud dojde ke vzniku tetragonální fáze, ale dojde k vymizení podmínek pro její vznik, například větší vzdáleností od rozhraní oxid-kov, dojde k transformaci na nízkoteplotní monoklinickou fázi oxidu. Při tom dochází k rekrytalizaci oxidu a vzniku množství pórů. Oxidická vrstva se pak skládá z rozdílných vrstev o různé poréznosti. Kompaktnější vrstva je vždy u rozhraní oxid-kov. Průběh nízkoteplotní koroze je rozdílný u jednotlivých zirkoniových slitin [13,14].

Během disociace vodních molekul je druhým prvkem vodík. Vodík difunduje pouze jako proton nebo jako skupina OH. Pokud přes vrstvu oxidu projde dostatečné množství elektronů, vzniká na povrchu oxidu vodíková molekula, která vrstvou oxidu neproniká. Transport elektronů k povrchu oxidu výrazně urychlují příměsí a stopové nečistoty. Množství absorbovaného vodíku je tak závislé na chemickém složení zirkoniové slitiny. Vodík je zirkoniových slitinách značně pohyblivý. Zároveň má nízkou rozpustnost v α -Zr a stabilizuje fázi β -Zr, jak je uvedeno v binárním fázovém diagramu Zr-H (viz. obrázek č. 3). Pokud dojde k překročení maximální rozpustnosti, začne se vytvářet nebezpečný hydrid zirkonia, který křehký a odpovídá za degradaci mechanických vlastností zirkoniových slitin [15].

Jak již bylo uvedeno v předchozí kapitole, nízkoteplotní oxidace, tedy koroze a s tím spojená absorpce vodíku je limitujícím faktorem pro dlouhodobé užívání obalových trubek a nepřímo tak spojené s množstvím získané energie ze štěpného materiálu. Rozdílnost ve složení slitin je patrná při hodnocení slitin typu Zircaloy a slitin Zr-1 % Nb (M5TM). U prvního typu slitin je po několika provozních cyklech tloušťka oxidické vrstvy ZrO_2 60 μ m a vyšší a množství absorbovaného vodíku je až 600 ppm, u druhého typu je tloušťka vrstvy 20 μ m a množství absorbovaného vodíku jen 150 ppm [12].

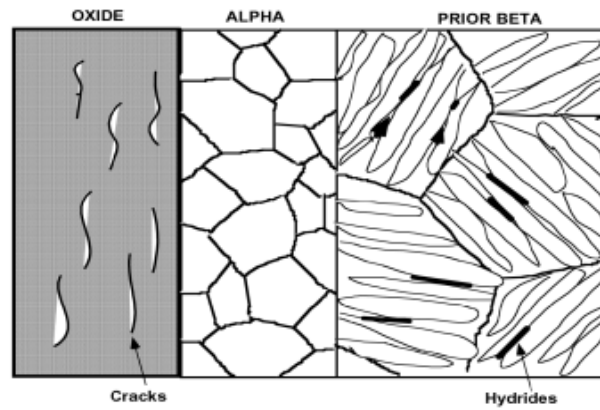
5.2 Vysokoteplotní oxidace

Stejně jako v případě nízkoteplotní oxidace, tak i pro vysokoteplotní expozici zirkoniových slitin platí, že část kyslíku je spotřebována na vytvoření oxidu a část difunduje přes rozhraní oxid-kov do materiálu povlakové trubky. Je však zásadní rozdíl v morfologii těchto oxidů. Nízkoteplotní oxidy mají póry vždy paralelně s rozhraním oxid-kov, zatímco vysokoteplotní oxidy mají sloupcovou morfologii. Nízkoteplotní oxid zpomaluje transport kyslíku do slitiny. Zároveň ale slouží jako zásobárna kyslíku, neboť při vysokých teplotách dochází k rozpouštění této vrstvy a kyslík opět difunduje do slitiny. Při zvýšení teploty je tak porušena původní rovnováha kyslíku v oxidu a v materiálu povlakové trubky, která je dána předoxidační (nízkoteplotní) korozi. Rovnováha je posunuta na stranu kyslíku rozpuštěného v kovu. Než je tato nová rovnováha dosažena, veškerý dostupný kyslík difunduje do slitiny, bez vzniku nového oxidu [16].

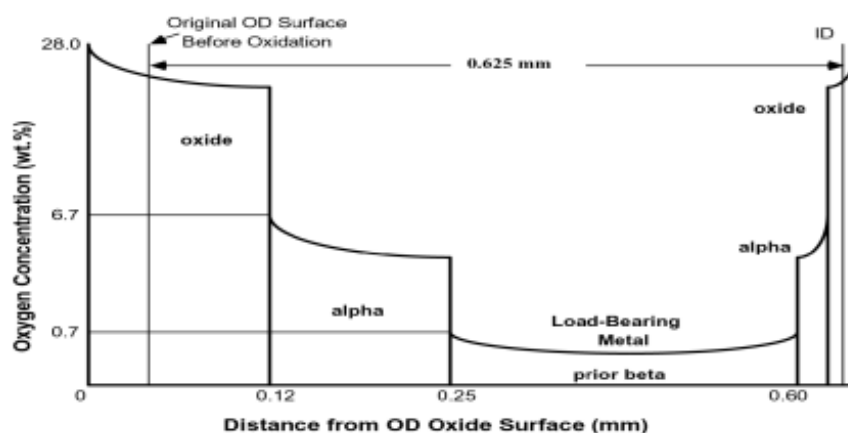
Z výše uvedeného plyne, že během vzrůstu teploty se zvyšuje množství absorbovaného kyslíku do slitiny. Směrem od povrchu do materiálu gradient kyslíku klesá. Zároveň při vysokých teplotách dochází k fázové transformaci nízkoteplotní α -Zr na vysokoteplotní β -Zr. Ve vysokoteplotní fázi se kyslík rozpouští pouze omezeně, viz diagram binární soustavy Zr-O na obrázku č.2. Po překročení tohoto množství dojde ke zpětné transformaci fáze β -Zr na α -Zr, neboť kyslík je stabilizátorem nízkoteplotní fáze [21].

U vysokoteplotní oxidace tak vzniká na okraji povlakové trubky, tedy od rozhraní oxid-kov, vrstva α -Zr(O) (tedy fáze stabilizované kyslíkem). Morfologie α -Zr(O) závisí na chemickém složení slitiny povlakové trubky a její růst je závislý především na délce oxidace a výši teploty. U slitin typu Zircaloy, kde je hlavním legujícím prvkem cín, který je zároveň α -stabilizátorem, je vrstva α -Zr(O) rovnoměrná. Přechodová oblast ($\alpha+\beta$)-Zr ve fázovém diagramu je minimální. U slitin legovaných niobem, který je β stabilizátorem, je vrstva α -Zr(O) nepravidelná, ve formě jehlic Widmanstättenovi struktury. Mikrostruktura zirkoniové slitiny po vysokoteplotní expozici a následném ochlazení sestává z vrstvy oxidu ZrO₂, dále kyslíkem stabilizované vrstvy α -Zr(O) a β -Zr fáze (transformovaná α -Zr s příměsí vodíku, niobu, železa a chromu) [17].

Vrstvy oxidů a α -Zr(O), které jsou vlivem vyššího obsahu kyslíku tvrdé, ale křehké. Za zbytkovou houževnatost a tažnost zirkoniové slitiny je tak odpovědná zbytková β -Zr fáze. Průběh gradientu kyslíku po vysokoteplotní expozici, včetně schematického znázornění struktury všech tří vrstev je znázorněna na obrázcích č. 6 a č.7.

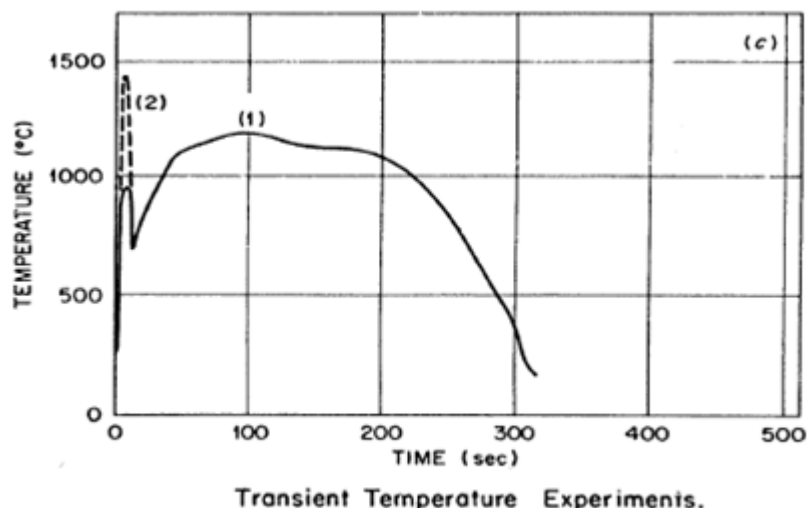


Obr. č. 6 – Morfologie fází zirkoniové slitiny po vysokoteplotní expozici [18]



Obr. č. 7 – Gradient kyslíku u slitin typu Zircaloy [18]

Stejně jako v případě nízkoteplotní oxidace, tak i při vysokoteplotní expozici dochází společně s absorbováním kyslíku k absorbování vodíku. Míra absorpce vodíku do slitiny opět záleží na jejím chemickém složení. Nověji modifikované slitiny Zry-4W a E110G (M5TM) díky svému chemickému složení absorbují vodík ve větší míře pouze při vysokých teplotách a dlouhých expozičních dobách. U původní slitiny E110 však dochází během vysokoteplotní expozice k výrazné absorpci vodíku i při kratších dobách expozice. Vodík ve slitinách zirkonia působí na zvýšení rozpustnosti kyslíku ve vysokoteplotní fázi β -Zr v rozmezí teplot 800 – 1200 °C, snižuje teplotu fázové přeměny α -Zr na β -Zr a při následném ochlazení probíhá jeho precipitace ve formě hydridu ZrH. Vzhledem k charakteru hydridu, tedy jeho křehkosti, tento výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti zirkoniových slitin po vysokoteplotní expozici. Vodík tedy svojí přítomností ve slitině výrazně ovlivňuje distribuci kyslíku, ale vliv na rychlost samotné oxidace je zanedbatelný. Příkladem průběhu havárie LOCA může být graf závislosti výše teploty na čase, který je uveden na obrázku č. 8 [13].



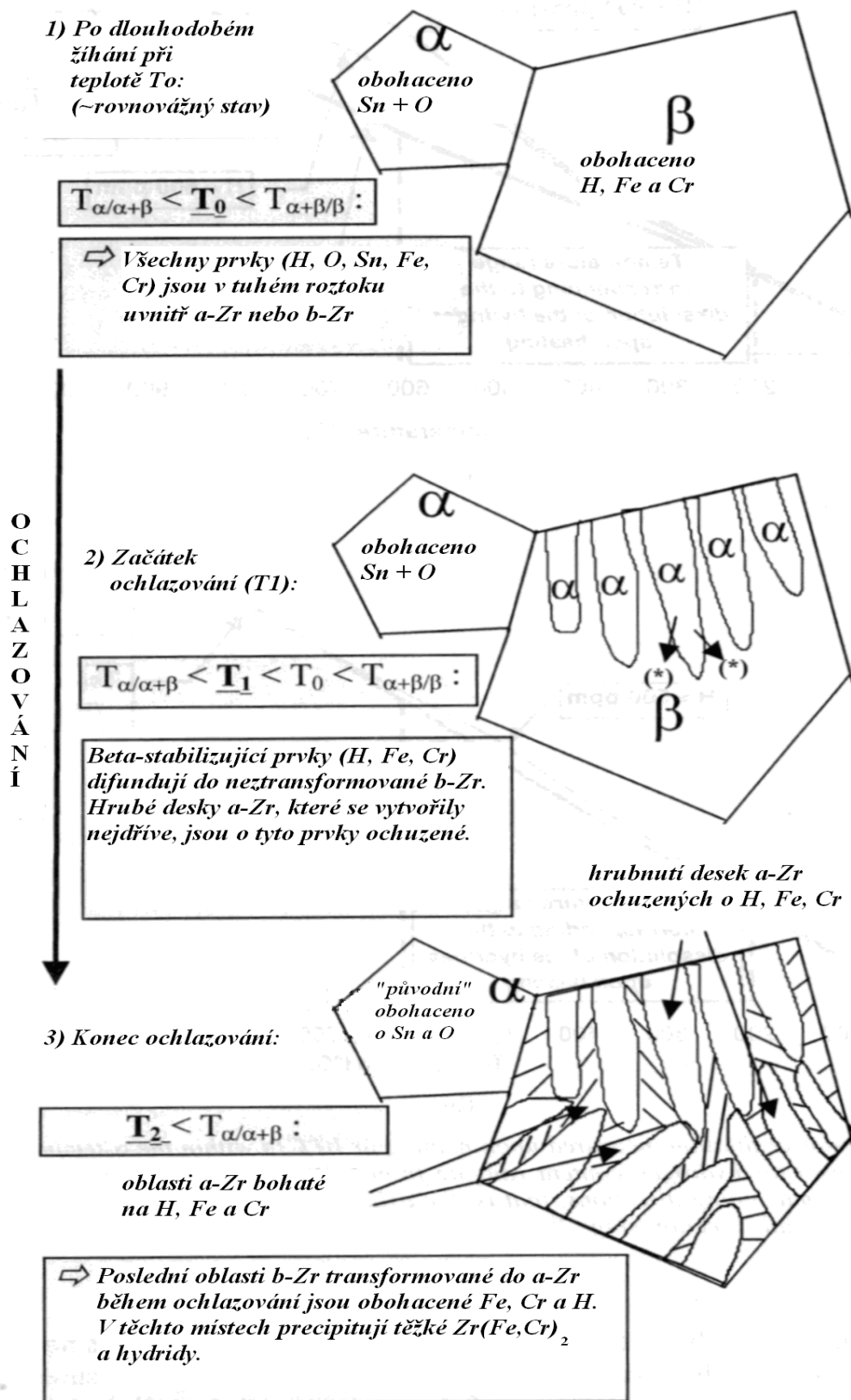
Obr. č. 8 – Teplotní průběh havárie LOCA, [13]

5.3 Ochlazování

Jak vyplývá z obrázku č. 9, dochází během ochlazování mezi teplotami $T_{\alpha/\alpha+\beta}$ a $T_{\alpha+\beta/\beta}$ k překročení meze maximální rozpustnosti kyslíku ve fázi β -Zr a začínají se tvořit ve fázi β -Zr lamely fáze α -Zr, které jsou bohatší na kyslík. Prvky, které stabilizují β -Zr, tedy H, Fe, Cr, difundují do míst, které jsou o kyslík ochuzeny. Se snižováním teploty až do $T_{\alpha+\beta/\beta}$ se poslední zbytky β -Zr transformují na α -Zr. V těchto místech se budou vyskytovat precipitáty typu $Zr(Fe,Cr)_2$. Výše uvedený postup fázové transformace po vysokoteplotní expozici a během ochlazování je typickým příkladem pro slitiny Zircaloy a je demonstrován na obrázku č. 8. U slitin typu Zr-1%Nb je postup transformace obdobný s tím rozdílem, že difúze β -stabilizujícího niobu je výrazně pomalejší než difúze H, Fe, Cr [17].

Z výsledků zkoušek prováděných na vzorcích zirkoniových slitin po vysokoteplotním přechodu bylo zjištěno, že větší význam na výslednou strukturu slitiny má rychlost ochlazování, než výše teploty. V případě rychlého ochlazení a tím zakalení struktury prudce stoupá mikrotvrdost. Pokud slitiny zirkonia chladnou pomalu, dojde v případě slitin legovaných cínem k poklesu tvrdosti. U slitin legovaných niobem je výsledná mikrotvrdost v podstatě shodná.

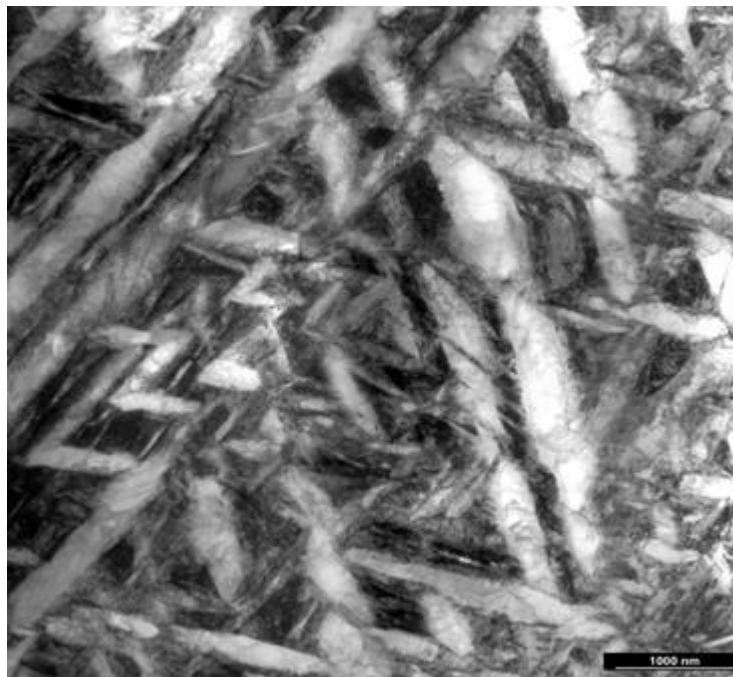
Dále byl při stejných zkouškách zjištěn vliv rychlosti ochlazování na přerozdělení kyslíku ve fázi Prior β -Zr a tak na vznik oblastí bohatších na kyslík, které jsou křehké a oblastí s menším obsahem kyslíku, které na lomové ploše vykazují důlkovou morfologii. Také byl zjištěn rozdíl v chemickém složení precipitujících hydridů a jejich celkovém objemu ve slitině. Při rychlém ochlazování vznikají nestabilní křehké hydridy ZrH a při pomalém ochlazování potom hydrid ZrH_{2-x} . Při stejném objemu obou forem hydridů je při pomalém ochlazování celkový objem hydridů ve struktuře poloviční oproti rychlému ochlazování [25].



Obr. č. 9 – Průběh fázových transformací během ochlazování u slitin Zircaloy [17]

5.4 Struktura po vysokoteplotní expozici

Při ochlazování po vysokoteplotní expozici dochází při transformaci z vysokoteplotní fáze β -Zr na nízkoteplotní α -Zr ke vzniku dvou rozdílných typů martenzitu. Oba typy martenzitu jsou odlišné svojí krystalografickou mřížkou a vztahem k množství legujících prvků. Martenzit s hexagonální těsně uspořádanou mřížkou, označovaný jako α' , je typický pro nízkolegované slitiny. Martenzit s orthorombickou mřížkou, označovaný jako α'' , je typický pro změnu pro více legované slitiny. Martenzitická struktura probíhá postupnou transformací vysokoteplotní fáze. Primární martenzitické desky (nebo laťky) jsou silnější a větší, často obsahují silnou dvojčatovou strukturu. Maximální deska těchto desek je omezena velikostí zrna β -Zr fáze. Sekundárně vzniklé martenzitické desky, které postupně vyplňují prostor mezi primárními deskami. Jsou jemnější. Morfologie jak primárních, tak sekundárních martenzitických desek je trojúhelníková. Orientace je dána orientací vysokoteplotní i nízkoteplotní fáze. Morfologie vzniklé struktury je ovlivněna jednak teplotou transformace, jednak chemickým složením, tedy přítomností α stabilizujících prvků (O, Sn), nebo β stabilizujících prvků (Nb, Fe, Cr). Stejně tak je morfologie závislá na rychlosti ochlazování a také na množství přítomného kyslíku, který s rostoucím množstvím snižuje podíl martenzitu. Bylo prokázáno, že po hranicích β -Zr fáze ve slitinách Zry-4W i Zr-1%Nb je vyloučena tenká vrstva α -Zr. Snímek slitiny Zr-1%Nb po vysokoteplotní expozici s následným ochlazením je na obrázku č. 10 [19].



Obr. č. 10 – Struktura slitiny Zr-1%Nb po vysokoteplotní expozici s ochlazením [19]

6. Vývoji zirkoniových slitin a jejich ochrany

Jak bude ještě zmíněno, v současné době je zaměřen výzkum na co nejvyšší využití jaderného paliva se zaměřením na prodloužení jeho životnosti, bez nutnosti jeho obohacování, případně recyklace. S tímto jde ruku v ruce výzkum nových způsobů výroby odolnějších slitin, anebo výzkum způsobu ochrany materiálu tak, aby nedocházelo k ovlivnění mechanických a pevnostních charakteristik. Snahou je současně s prodloužením životnosti jaderného paliva prodloužit životnost a zvýšit bezpečnost právě používaných zirkoniových slitin v jaderném průmyslu. Jako velice vhodný kandidát k tomuto kroku se jeví chrom, případně jeho sloučeniny. Jeho aplikace na povrch povlakových trubek ze slitiny zirkonia snižuje množství difundujícího kyslíku a vodíku a tím to se snižuje jak oxidace, tak hydridace materiálu a dochází k prodloužení životnosti obalu jaderného paliva. Užitím ochranné vrstvy z chromu se zároveň zvyšuje bezpečnost při vyšších teplotách a zvyšují se tak rezervy při havarijních stavech [20].

7. Metody hodnocení struktury

7.1 Světelná mikroskopie

Pro hodnocení struktury materiálů, nejen tedy zirkoniových slitin, je možné použít široké škály metod. Nejjednodušší a nejméně náročná je metoda přímého zkoumání makrostruktury materiálu. Makrostrukturu lze pozorovat buď přímo anebo s použitím malého zvětšení (30 – 50 x). Takto lze pozorovat hrubé licí vady, průběh deformace, trhliny a podobně. V případě hlubšího zkoumání struktury vzorku, mikrostruktury, je již zapotřebí použít zvětšovací zařízení s větším zvětšením. Nejpoužívanější jsou optické světelné mikroskopy se zvětšením do 500 x, s použitím imerzního oleje do zvětšení 3000 x. Tímto způsobem se tedy zkoumá mikrostruktura.

Ke zkoumání se tedy používají mikroskopy, ve kterých je struktura zkoumaného vzorku zviditelněna za užití světla a to buď přírodního, nebo umělého. Klasický mikroskop se skládá ze zdroje světla a dvou čoček, objektivové se zvětšením Z_{obj} a okulárové se zvětšením Z_{ok} . Celkové zvětšení Z se pak spočítá dle jednoduchého vzorce $Z = Z_{obj} * Z_{ok}$, případně s využitím ohniskových vzdáleností $Z = 250 * \Delta / (f_{ok} * f_{obj})$, kde Δ je délka tubusu. Pro metalografický mikroskop je nutné soustavu vylepšit o tzv. tubusovou čočku s faktorem q . Podél optické osy mikroskopu se poté vkládají další hranoly, analyzátoy, speciální clony a zrcadla. Celkové zvětšení mikroskopu je poté $Z = Z_{obj} * q * Z_{ok}$.

Zvětšený obraz je dále snímán na planfilm, kameru, nebo digitálním fotoaparátem a poté tento zachycený obraz mikrostruktury vzorku může být dále podroben obrazové analýze a následně je kvantitativně vyhodnocen [26].

7.2 Elektronová mikroskopie

V případě nutnosti zkoumání substruktury, tedy prostředí uvnitř zrn, jako jsou mřížkové poruchy nebo jemné precipitáty, je nutností použít transmisních či skenovacích elektronových

mikroskopů. Na rozdíl od světelné mikroskopie, jak již sám název napovídá, je využívání elektronů na místo světla k zobrazování mikrostruktury a substruktury. Dalším zásadním rozdílem je prostředí, ve kterém dochází ke zkoumání vzorku. Zde musí být použito vakua hodnoty $10^{-2} - 10^{-5}$ Pa dále pak užívání elektrických a magnetických čoček na místo optických.

Základní požadavek na zdroj elektronů je, aby poskytoval koherentní zdroj elektronů, tedy, aby elektrony vycházely z bodového zdroje a měly shodnou vlnovou délku a stejnou energii. K tomu se používá elektronové trysky, které pracují buď na principu autoemise, nebo termoemise. Jako termoemisní trysky se používají vlákna z wolframu, nebo žhavená tryska z LaB_6 . Termoemisní trysky fungují na principu zahřátí materiálu trysky na vysokou teplotu tak, aby došlo k urychlení elektronů a jejich úniku přes energetickou bariéru. Vláknko termoemisní trysky je vystředěno do středu Wehneltova válce, kde se vytvoří hustý mrak elektronů a ty jsou následně odsáty otvorem Wehneltova válce a jsou urychleny směrem k anodě a následně po získání správného směru a rychlosti prolétají ve svazku skrz otvor anody dále do tubusu. Autoemisní trysky jsou výkonnější než termoemisní. Používá se buď chladného wolframového vlákna anebo Schottkyho anody, která je na hrotu pokryta vhodnou látkou, například oxidy hafnia, zirkonu nebo titanu. Nejrozšířenější je zirkoniová Schottkyho anoda.

Proud elektronů je dále fokusován elektrickými a magnetickými čočkami, které vytvářejí osově symetrické pole.

Prošlé elektrony jsou následně zachyceny na pozorovacím stínítku, které je vyrobeno ze ZnS, polovodičovými detektory nebo scintilačními detektory. Záznam je prováděn buď na planfilm, nebo na kameru. Dosažené zvětšení elektronovým mikroskopem dosahuje hodnot $10^2 - 10^6 \times$ [27].

7.3 Difrakce

Zkoumání struktury, či substruktury, vzorků materiálů světelnou nebo elektronovou mikroskopií má své nezastupitelné místo v technické praxi. Poskytuje však pouze informace o povrchové vrstvě materiálu, ale vnitřní struktura vzorku je nezachycena a chybí jakékoliv informace o její struktuře v hloubce. Pro zjištění informací z větších vzdáleností od povrchu vzorku je nutné použít některou z difrakčních metod. Lze použít tři difrakční metody, a to rentgenovou, elektronovou a neutronovou. Nejužívanější je rentgenová difrakce. I proto je tato metoda vybrána jako základní metoda pro hodnocení experimentálního materiálu této diplomové práce. Výhodou této metody, oproti neutronové a elektronové difrakci, je její univerzálnost použití a druh záření, které je při rentgenové difrakci užito a snadnost jeho generování.

Pro zkoumání se užívá primárního svazku rentgenového záření z použité rentgenky. Pro studium materiálů se používají různé druhy anod, které se liší délkou vln emitovaného rentgenového záření a velikostí užitého urychlovacího napětí a proudu. Jako nejuniverzálnější materiál anody se jeví měď. Vlnová délka emitovaného rentgenového záření za pomoci Cu anody je $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,540598$ nm. Bližší popis použitého zařízení bude představen v kapitole

9.1. Tento svazek lze poměrně jednoduše fokusovat pomocí polykapiláry buď na velmi malou plochu o velikosti řádově μm^2 anebo jej lze fokusovat na plochy mnohem větší, řádově cm^2 . Je tak možné studovat strukturu pouze u jednotlivých zrn (krystalitů) jemnozrnného polykrystalického materiálu anebo lze získat ucelené informace z velkého objemu vzorku. Toho se využívá zejména při určování množství přítomných fází ve vzorku, případně pro zjišťování velikosti krystalitů, výpočtu napětí (zbytkových) ve struktuře anebo stanovení přednostní orientace zrn.

7.4 Nanoindentační měření

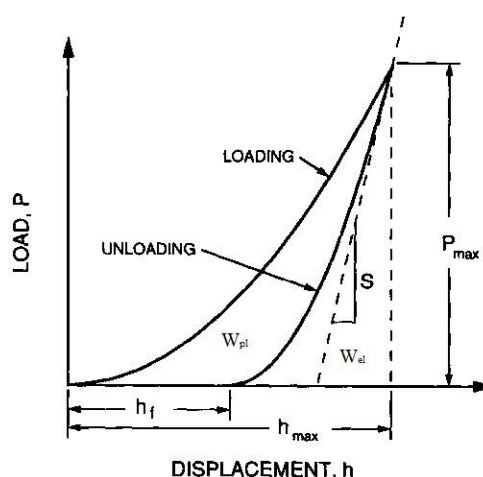
Ke zjišťování hodnot nanotvrdosti povrchových vrstev lze s výhodou využít metodu měření pomocí nanoindentačního zařízení. Vyhodnocením výsledků z měření se zjišťuje modul pružnosti E , dále hodnoty creepových vlastností, elasticity a relaxace zbytkových napětí v povrchových vrstvách. Metoda spočívá v zaznamenávání a následném vyhodnocení hloubky vtisků indentoru do zkoušeného materiálu. Z těchto údajů se následně vypracuje graf závislosti zatěžovací síly $P(h)$ na hloubce proniknutí h . Vzhledem k tomu, že již z podstaty názvu metody, tedy nano, jsou vtisky do materiálu a jejich odstup v řádu mikrometrů a nanometrů a jejich následné vyhodnocení se provádí pomocí světelného mikroskopu.

Ze zpracované indentační křivky lze dále vyhodnotit velikost elastické a plastické deformace a množství energie spotřebované k těmto deformacím. Hodnota indentační tvrdosti se určuje podle jednoduchého matematického vztahu:

$$H_{it} = \frac{F_{max}}{A_p},$$

kde F_{max} je maximální síla působící na hrot nanoindentoru a A_p potom průmět kontaktní plochy vtisku [24].

Příklad grafu se zpracovanou indentační křivkou je na obrázku č. 11.



Obr. č. 11 – Indentační křivka [24]

Experimentální část

8. Experiment

8.1. Motivace experimentu

Na základě informací uvedených v kapitolách 5 a 6, jsou současně probíhající výzkumy na různých místech světa směřovány ke zlepšení zejména dvou aspektů používaných povlakových trubek. V prvním případě se jedná o zvýšení životnosti povlakových trubek, s ohledem na zvyšování využitelnosti potenciálu uranového paliva, které se nově dopuje křemíkem za vzniku U_3Si_2 . Takto „vylepšené“ palivo obsahuje vyšší množství uranu a zároveň se rapidně zvyšuje jeho tepelný výkon, až o 500% [20]. Druhým cílem experimentů je zvýšení bezpečnosti při manipulaci s povlakovými trubkami. A to jednak při vyvážení povlakových trubek při pravidelné výměně s již vyhořelým jaderným palivem a jednak při manipulaci s povlakovými trubkami, které prošly fázovými transformacemi spojenými s vysokoteplotní expozicí a jejichž mechanické vlastnosti byly změněny.

Hlavní náplň experimentu této diplomové práce je tak zaměřena právě na zvýšení bezpečnosti po vysokoteplotní expozici a navržení vhodného řešení. Tato práce je součástí rozsáhlejšího výzkumu zirkoniových slitin pro povlakové trubky, který je prováděn v ÚJP Praha Zbraslav.

8.2 Experimentální materiál

Jak již bylo zmíněno v předchozích částech diplomové práce, pro provedení experimentální části byly použity vzorky ze slitiny E110_{ETE}, což je slitina na základě zirkoniové matrix s legováním 1 % niobu. Materiál byl k provedení experimentu získán z ÚJP PRAHA. V rámci experimentálního programu byl zkoumán vliv aplikovaných tenkých vrstev na povrchu vzorků. Pro provedení jednotlivých experimentů byly vzorky dodány v různých stavech. Jak bude uvedeno dále, experiment byl rozdělen do několika částí a pro každou tuto část byly dodány vzorky samostatně. Popis těchto jednotlivých vzorků a jejich zpracování bude tak uvedeno v každé části samostatně.

V kapitole 4.2 byla popisována, mimo jiných, slitina E110. Tato slitina byla předchůdcem slitiny E110_{ETE}. Jejich rozdíl spočívá jednak ve způsobu výroby, kdy slitina E110 je vyráběna ze zirkonia získaného elektrolytickým způsobem a slitina E110_{ETE} potom ze zirkoniové houby. Chemické složení jak slitiny zkoumaných vzorků, tedy E110_{ETE}, tak výchozí slitiny E110 a jejich porovnání je uvedeno v tabulce č.4.

Slitina	Nb [hm %]	Fe [hm %]	Cr [hm %]	H [ppm]	N [ppm]	C [ppm]	O [ppm]
E110	1,07	0,1	-	10	25	100	400
E110 _{ETE}	1,0 - 1,1	0,1	-	3	30	80	710

Tabulka č. 4 – Chemické složení slitin E110 a E110_{ETE}

Jak bylo uvedeno výše, experimentální vzorky byly opatřeny tenkými povrchovými vrstvami. Aplikace tenkých vrstev na povrch vzorků byla provedena metodou PVD – Physical Vapour Deposition, fyzikální depozice z plynného substrátu za pomoci iontového plátování pro kvalitní adhezi k povrchu povlakové trubky. Takto bylo vytvořeno celkem devět vzorků. Jak je patrné z tabulky č. 5, kde jsou všechny vzorky přehledně uspořádány, byly vzorky opatřeny čtyřmi různými typy tenkých vrstev. Jednalo se o vrstvy chromu (Cr), nitridu chromu (CrN) a dvě tenké dvouvrstvy nitridu chromu a chromu (CrN+Cr) a podstechiometrického nitridu chromu a chromu (Cr₂N+Cr). Tloušťky tenkých vrstev, stejně jako způsob zpracování vzorků a jejich určení k jednotlivým částem experimentálního programu jsou opět uvedeny v již zmiňované tabulce č. 5.

Číslo vzorku	Označení vzorku	Tloušťka tenkých vrstev	Způsob přípravy	Část experimentu
č.1	Cr	10 μm	Původní stav	Rtg. difrakce
č.2	CrN	15 μm	Původní stav	Rtg. difrakce
č.3	CrN+Cr	3 + 17 μm	Původní stav	Rtg. difrakce
č.4	Cr ₂ N+Cr	3 + 17 μm	Původní stav	Rtg. difrakce
č.5	Zr+CrN+T	5 μm	Expozice: T = 1200 °C, t = 30 minut, pára	SEM + EDS
č.6	Zr+CrN+Cr	3 + 17 μm	Původní stav	SEM + EDS Světelný mikroskop
č.7	Zr+CrN+Cr-T	3 + 17 μm	Expozice: T = 1200 °C, t = 30 minut, pára	SEM + EDS Světelný mikroskop
č.8	Zr+Cr ₂ N+Cr	3 + 17 μm	Původní stav	SEM + EDS Světelný mikroskop
č.9	Zr+Cr ₂ N+Cr-T	3 + 17 μm	Expozice: T = 1200 °C, t = 30 minut, pára	SEM + EDS Světelný mikroskop

Tabulka č. 5 – Označení vzorků

9. Experimentální vybavení

9.1 Difraktometr Panalytical X'Pert Pro

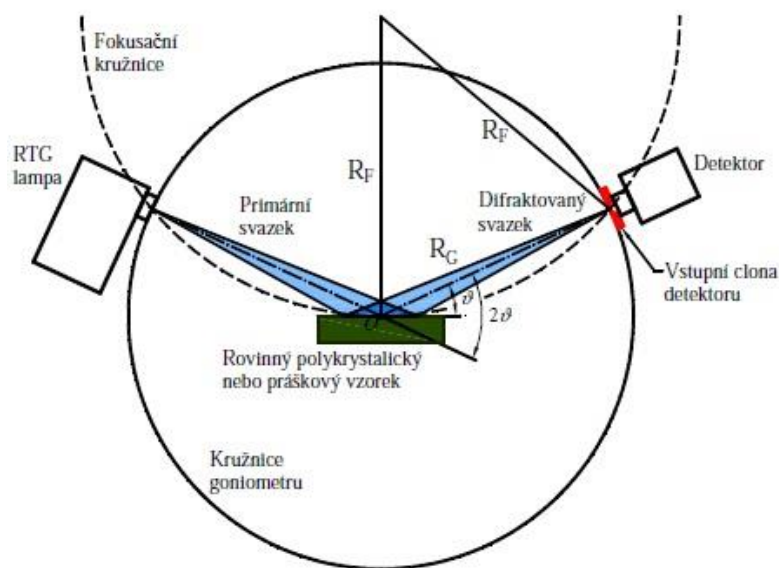
Pro difraktografické měření byl využit automatický práškový rentgenový difraktometr Panalytical X'Pert Pro. Pro měření v rámci experimentálního programu byla užitá, jak již bylo zmíněno v kapitole 7.3, měděná anoda s vlnovou délkou $\lambda_{\text{Cu}} = 1,540598 \text{ nm}$.

Rentgenová lampa je vybavena automatickou divergenční clonou. Nezávisle na velikosti difrakčního úhlu je pomocí této clony je udržována konstantní délka ozařovaného povrchu vzorku. Šířka svazku je ovládána pomocí vyměnitelných clon. Tyto clony mají pevné štěrby pro průchod divergentního rentgenového svazku. Jejich velikost je 5, 10, 15 a 20 mm.

Difraktné rentgenové záření je snímáno ultra-rychlým polovodičovým detektorem PIXcel, který je instalován na druhém rameni goniometru. Detektor umožňuje dvojí způsob registrace difraktovaných paprsků. Jedním z nich je skenovací mód, kdy všech 256 segmentů postupně snímá každý bod, podle počtu nastavených kroků. Druhý způsob záznamu je bodový, který je na rozdíl od předešlého časově náročnější. V případě tohoto experimentu byl zvolen první ze způsobů detekce.

Uspořádání difraktometru Panalytical X'Pert Pro umožňuje použití v současnosti nejběžnější metody pro provádění měření, kterou je geometrie Bragg-Brentano, která využívá divergentního primárního svazku. Schematické znázornění této geometrie je na obr. 12. Zkoumaný vzorek je ve středu kružnice goniometru, po které se pohybují rentgenová lampa a detektor difraktovaného svazku. Povrch vzorku, který je rovinný, je svým povrchem uložen na držáku tangenciálně k fokusační kružnici. Po obvodu fokusační kružnice se pohybuje fokusační štěrba rentgenové lampy a vstupní štěrba detektoru.

Geometrie Bragg-Brentano může být použita dvojím způsobem. Prvním z nich je symetrická metoda θ/θ , kdy se rentgenová lampa a detektor otáčejí stejnou rychlostí kolem osy v opačných směrech. Druhým způsobem je užití uspořádání $\theta/2\theta$, kdy je ve fixní poloze rentgenová lampa a otáčí se detektor. Pro splnění Braggovi podmínky se detektor otáčí o úhel 2θ a zároveň dochází k natáčení povrchu měřeného vzorku.



Obr. č. 12 – Uspořádání geometrie Bragg-Brentano, [22]

První z uvedených způsobů je typičtější pro vertikální goniometry, což je také případ použitého difraktometru X'Pert Pro. Výhoda tohoto uspořádání je, že lze podrobit měření také taveniny a kapaliny. Dále je toto uspořádání vhodné pro měření za snížených či zvýšených teplot, což umožňuje užití i dále popisované vysokoteplotní komory.

9.1.1 Vysokoteplotní komora Anton Paar HTK 1200N

Měření fázových transformací za zvýšené teploty bylo provedeno ve vysokoteplotní komoře od renomované rakouské firmy Anton Paar HTK 1200N. Komora je instalována pomocí zajišťovacích šroubů přímo na těleso goniometru difraktometru. Vysokoteplotní komora umožňuje svojí konstrukcí ohřátí vložených vzorků na teploty do 1200 °C, bez teplotního ovlivnění měřicí techniky díky dokonalé izolaci komory z porézního Al₂O₃. Komora je po stranách v místech průniku rentgenového svazku vybavena beryliovými průzory, které zamezují radiaci tepla z komory ven a zároveň neomezují a neovlivňují procházející rentgenové záření.

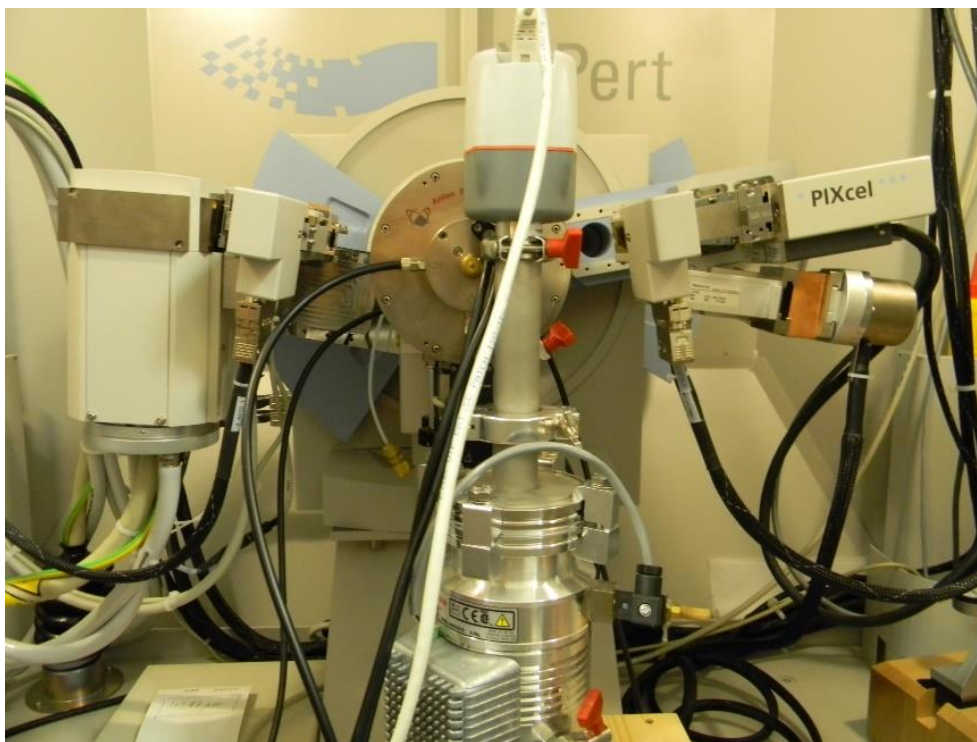
Při použití této vysokoteplotní komory je nutno dodržet několik základních podmínek. Nejdůležitější je velikost měřeného vzorku. Ta je omezena velikostí samotné komory a lze tak zpracovávat vzorky do velikosti \varnothing 20 mm. Další podmínky jsou samozřejmě dokonalá instalace vysokoteplotní komory na těleso goniometru.

Vzorek je do komory vkládán držáku vzorků, který umožňuje nastavit výšku v rozmezí \pm 1,75 mm, vždy tak, aby povrch měřeného vzorku ležel na fokusační kružnici.

Vnitřní prostor vysokoteplotní komory lze v závislosti na typu měření a simulovaných podmínkách buď plnit inertním plynem, anebo vakuovat na požadovaný tlak. V případě prováděného experimentu byla komora připojena na soustavu vývěv. Prvním stupněm byla suchá šneková vývěva, která v počáteční fázi vakuování, snížila tlak v komoře na 10⁻⁴ Pa a následně byla do okruhu zapojena turbomolekulární vývěva, která následně snížila tlak na 10⁻⁶ Pa.

K vyhřívání komory je použito topné spirály z kantalů. Jedná se o slitinu železa, chromu a hliníku, s přísadkou stopového množství kobaltu. Ohřev vzorku probíhá radiačně, tedy rovnoměrně, bez vzniku nežádoucích tepelných gradientů.

Sestava difraktometru X'Pert Pro s nainstalovanou vysokoteplotní komorou HTK 1200N je vyobrazena na obrázku č. 13.



Obr.č. 13 – Sestav difraktometru pro s vysokoteplotní komorou

9.2 Elektronový mikroskop JSF 7600

Ke zkoumání mikrostruktury jednotlivých vzorků a ke zjištění distribuce sledovaných prvků ve struktuře povlakových trubek a tenkých vrstev byl využit elektronový mikroskop od společnosti JEOL, typ JSF7600 s detektorem pro provedení energiově disperzní spektrometrie. Jedná se o skenovací elektronový mikroskop (SEM) s vysokým rozlišením. Svoji konstrukcí SEM poskytuje analýzu zkoumaných vzorků s vysokou rozlišovací schopností, s vysokou rychlostí a vysokou přesností analýzy. Pro emisi elektronů využívá Schotkyho katody a pro zajištění koherentního elektronového paprsku využívá vysoké vakuum. Při urychlovacím napětí od 0,1 kV do 30 kV lze dosáhnout zvětšení 25 – 1000000 x.

Pro zjišťování distribuce sledovaných prvků bylo použito vestavěného analyzátoru energiově disperzního spektra – EDS. Podstatou metody EDS je interakce svazku urychlených elektronů dopadajících na povrch zkoumaného vzorku a jejich interakce s atomy vzorku. Při této interakci může dojít k vyrazení některého elektronu z vnitřních slupek atomu. Atom se tímto způsobem dostává do excitovaného stavu. Při jeho přechodu do původního stavu, tzv. deexcitaci, probíhá přeskok elektronu z některé energeticky vyšší hladiny na hladinu s chybějícím elektronem. Tento přeskok je doprovázen vyzáření kvanta elektromagnetického záření o energii rovnající se rozdílu energetických hladin. Na základě měření tohoto rozdílu se získá informace jak o prvkovém složení, tak také o množství jednotlivých prvků ve vzorku.

Skenovací elektronový mikroskop JSF 7600 včetně analyzátoru WDS a počítačového vybavení na obrázku č. 14.



Obr. č. 14 – Pracoviště SEM JOEL JSF7600

10. Výsledky měření vzorků

10.1 RTG difrakce

10.1.1 Podmínky experimentu

Jak bylo uvedeno dříve, první částí experimentu bylo zkoumání fázových transformací tenkých vrstev. Zkoumání byly podrobeny všechny vzorky uvedené v kapitole 8.2 v původním stavu bez fázových transformací. Podmínky během experimentů byly pro všechny vzorky stejné. K emitování rtg. paprsků byla použita měděná katoda s vlnovou délkou $\lambda = 1,540598$ nm. Svazek rtg. paprsků byl usměrněn divergentní clonou na povrch vzorku, plocha ozářeného vzorku byla ve všech případech 10 x 1 mm. K zachycení difraktovaných paprsků bylo použito ultra-rychlého polovodičového detektoru. Vzorky byly vloženy do vysokoteplotní komory. K provedení experimentu bylo potřeba vysokého vakua. K jeho dosažení byla použita dvoustupňová vývěva, v první stupni suchá šneková a ve druhém stupni poté turbomolekulární vývěva, která zajistila stabilní vakuum 10^{-6} Pa, a to po celou dobu měření. Teplotní režim byl v rozmezí od 25 °C do 1100 °C s výdrží pro vyrovnání teplot ve vzorku na 250 °C, 500 °C, 700 °C a 900 °C. Po dosažení maximální teploty byl vzorek ochlazen na původní teplotu 25 °C.

Všechny vyhodnocené difraktogramy obsahují informace o stavu před zahájením experimentu, tedy při teplotě 25 °C, a při teplotě 1100 °C. Původní stav je označen černou barvou a stav po vysokoteplotní expozici je označen červeně. Toto značení je shodné u všech zkoumaných vzorků.

Naměřené údaje byly aproximovány funkcí Person VII a následně pro získání požadovaných informací, byly difraktogramy porovnány s níže uvedenými standardy jednotlivých prvků.

10.1.2 Data standardů

Pro náležité vyhodnocení získaných údajů z difraktogramů je potřeba tato data posoudit na základě hledaných prvků s jejich standardy, které jsou uvedené v tabulkách č. 6 až č.10. Na nich jsou uvedeny informace o fázi α -Zr, Cr, CrN a Cr₂N. Standardy byly získány z ICDD, což je společnost s názvem „International Centre for Diffraction Data“, která zpravuje difrakční údaje dosud známých prvků a jejich sloučenin.

Name, formula and reference code	<i>hkl</i>	Position [deg]	Rel. intensity
	100	31.961	33
Zirconium	2	34.841	32
Zr	101	36.511	100
Ref. code 00-005-0665	102	47.996	17
Radiation Cu 0.154178 nm	110	56.936	17
Crystallographic parameters:	103	63.541	18
System Hexagonal	200	66.817	3
S. G. P63/mmc	112	68.539	18
<i>a</i> = 0.32320 nm	201	69.583	12
<i>b</i> = 0.32320 nm	4	73.528	4
<i>c</i> = 0.51470 nm	202	77.579	4
	104	82.447	3
	203	90.548	4

Tab. č. 6 – Standard Zr

Name, formula and reference code	<i>hkl</i>	Position [deg]	Rel. intensity
	110	44.393	100
Chromium	200	64.583	16
Cr	211	81.724	30
Ref. code 00-006-0694	220	98.150	18
Radiation Cu 0.154178 nm	310	115.264	20
Crystallographic parameters:	222	135.422	6
System Cubic			
S. G. Im-3m			
<i>a</i> = 0.28839 nm			
<i>a</i> = 0.28839 nm			
<i>a</i> = 0.28839 nm			

Tab. č. 7 – Standard Cr

Name, formula and reference code	<i>hkl</i>	Position [deg]	Rel. intensity
	111	37.539	80
Chromium Nitride	200	43.738	100
CrN	220	63.541	80
Ref. code 00-011-0065	311	76.156	60
Radiation Cu 0.154178 nm	222	80.110	30
Crystallographic parameters:	400	96.313	30
System Cubic	331	108.423	50
S. G. Fm-3m	420	112.580	60
$a = 0.41400$ nm	422	131.154	60
$a = 0.41400$ nm	511	149.772	30
$a = 0.41400$ nm			

Tab. č. 8 -Standard CrN

Name, formula and reference code	<i>hkl</i>	Position [deg]	Rel. intensity
	110	37.768	25
Chromium Nitride	002	40.606	25
Cr ₂ N	111	43.038	100
Ref. code 00-001-1232	112	56.403	25
Radiation Cu 0.154178 nm	300	67.861	25
Crystallographic parameters:	212	74.679	20
System Hexagonal			
S. G. P-31m E			
$a = 0.47800$ nm			
$b = 0.47800$ nm			
$c = 0.44400$ nm			

Tab. č. 9 – Standard Cr₂N

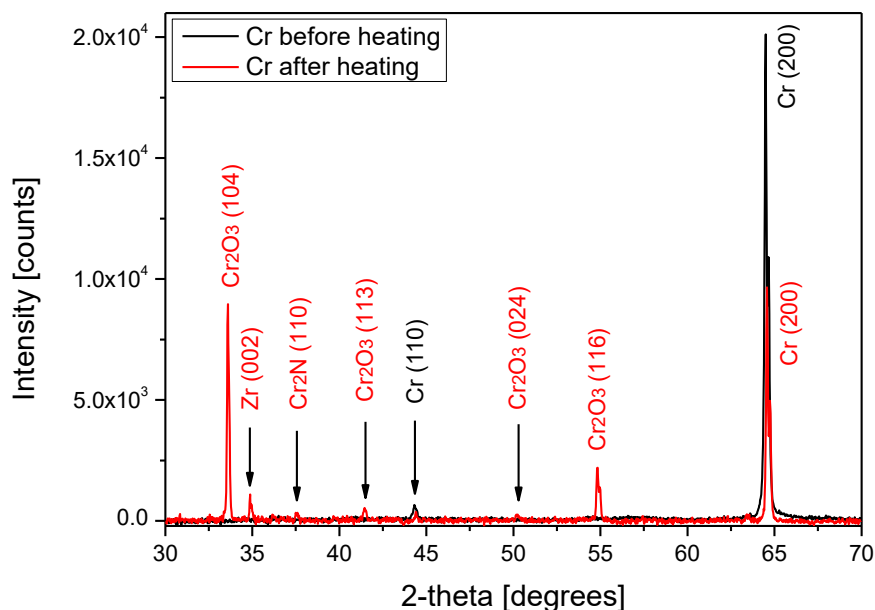
Name, formula and reference code	<i>hkl</i>	Position [deg]	Rel. intensity
	012	24.572	45
Chromium Oxide	104	33.537	70
Cr ₂ O ₃	110	36.343	70
Ref. code 00-001-1294	113	41.584	30
Radiation Cu 0.154178 nm	202	44.600	4
Crystallographic parameters:	024	50.375	45
System Rhombohedral	116	54.936	100
S. G. R-3c	122	58.357	6
Space group number 167	214	63.204	30
<i>a</i> = 0.49540 nm	300	65.186	45
<i>b</i> = 0.49540 nm	119	73.329	16
<i>c</i> = 1.36600 nm	220	76.809	6
	306	79.079	6
	312	82.352	5
	210	84.107	6
	134	86.907	6

Tab. č. 10 – Standard Cr₂O₃

10.1.3 Výsledky měření difrakce

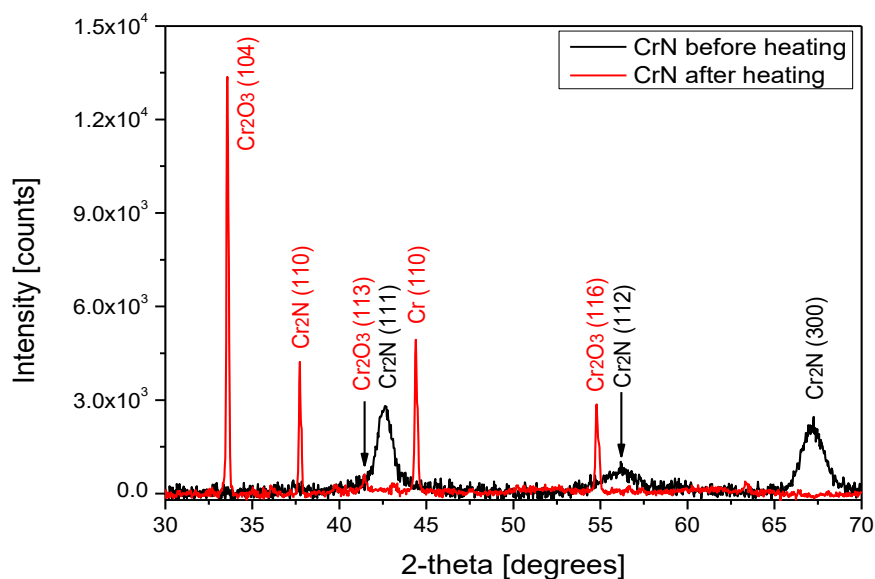
Na grafu č. 1 je difraktogram vzorku č. 1. Z difraktogramu je patrná výrazná přednostní orientace krystalitů Cr ve směru [200], který je kolmý k povrchu substrátu a slabší přednostní orientace ve směru [110]. Tenká vrstva, tvořená Cr, je krystalická, což dokumentuje úzký pík.

Po vysokoteplotní expozici došlo k následným změnám. Ve směru [200] došlo k výraznému snížení přednostní orientace Cr. Novou fází, jejíž difrakční linie se objevily po vysokoteplotní expozici, je Cr₂O₃ v různých směrech. Výraznější přednostní orientaci má Cr₂O₃ ve směru [104]. Vysvětlení vzniku této fáze, i přes poměrně vysoké vakuum během experimentu, je možná dvojím způsobem. S největší pravděpodobností došlo při zvýšení teploty k uvolněním adsorbovaných molekul O₂ z stěn komory, které zde zůstaly uvězněny i přes vakuování komory, a jejich reakce s tenkou vrstvou za vzniku Cr₂O₃. Je zde také možnost, že molekuly O₂ se v prostoru vysokoteplotní komory objevily po jejich vydifundování z povrchu vzorku. Další fází po vysokoteplotní expozici byla na poloze 35 °θ difrakční linie Zr ve směru [200], jak je také v difraktogramu patrné. Při hlubší analýze tohoto výsledku bylo zjištěno, že shodné místo na této pozici zaujímá také difrakční linie Cr₂Zr, mohlo by se tedy jednat o vznik eutektika CrZr. Jedná se o nízkotavitelné eutektikum s teplotou tavení 1333 °C, které nepříznivě ovlivňuje mechanické vlastnosti slitiny.



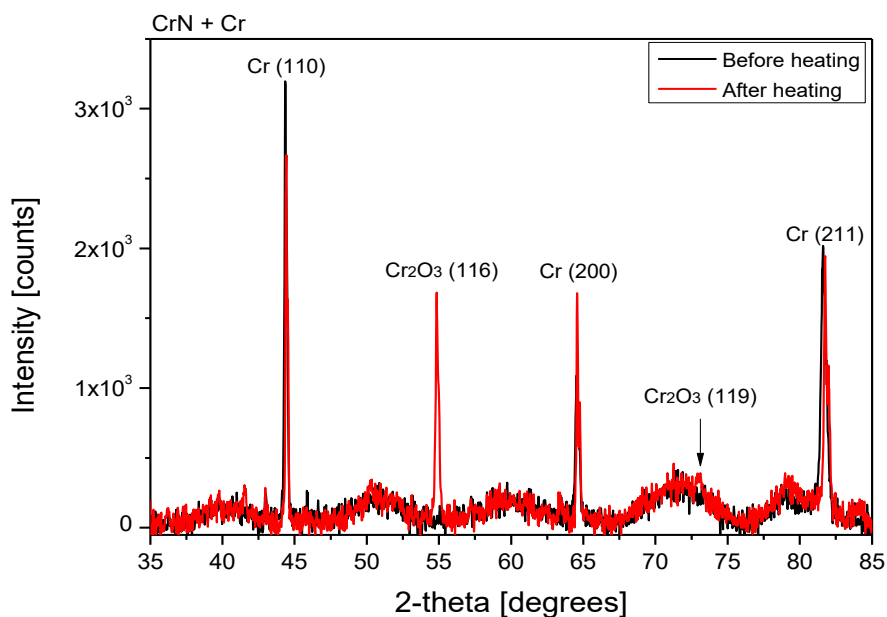
Graf č. 1 – Difraktogram vzorku č. 1

Na grafu č. 2 je difraktogram vzorku č. 2. I přes to, že se jednalo o vzorek s touto tenkou vrstvou, byly zjištěné fáze označeny jako Cr₂N. V původním stavu se podle těchto difrakčních linií vyskytuje Cr₂N bez výrazné přednostní orientace. Vzhled difrakčních linií nasvědčuje menší velikosti krystalitů a téměř amorfní fázi, jak naznačuje značná šířka píků a jejich nízká intenzita. Po vysokoteplotní expozici tyto původní difrakční linie zcela zanikly. Nové difrakční linie svědčí pro růst velikosti krystalitů a vznik čistě krystalického stavu. Také zde se objevily difrakční linie Cr₂O₃, jejichž vznik byl vysvětlen u předchozího grafu.

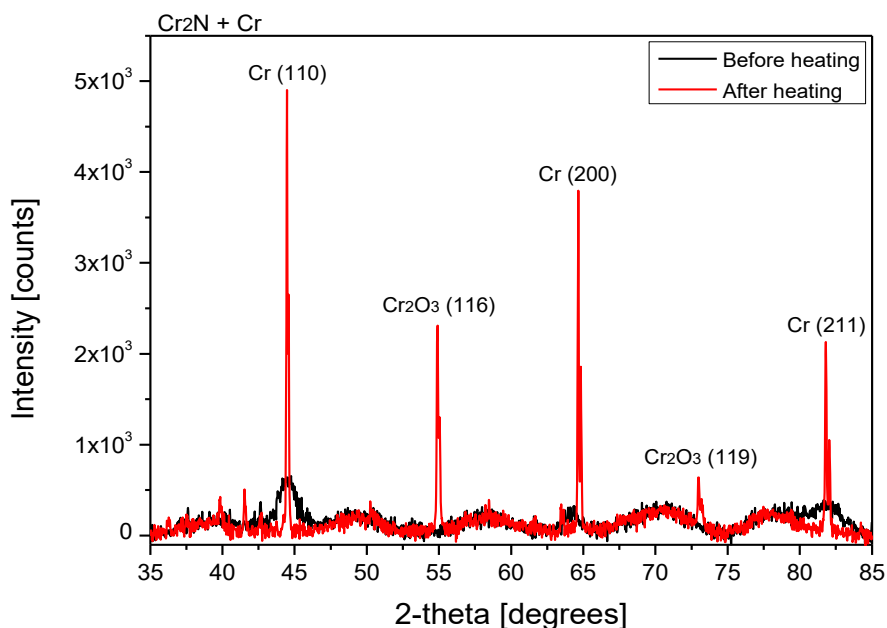


Graf č. 2 – Difraktogram vzorku č. 2

Následující grafy č. 3 a 4 jsou difraktogramy vzorků č. 3 a č. 4. Porovnáním těchto dvou difraktogramů bylo zjištěno, že mají shodně umístěné difrakční linie. V původním stavu se jedná o téměř amorfni fázi. Z difraktogramů je patrné, že po vysokoteplotní expozici došlo k nárůstu velikosti krystalitů a vzniku čistě krystalického stavu s výraznou přednostní orientací Cr ve směru (110). U obou vzorků se po vysokoteplotní expozici opět objevily difrakční linie Cr_2O_3 .



Graf č. 3 – Difraktogram vzorku č. 3



Graf č. 4 – Difraktogram vzorku č. 4

10.2 SEM a EDS

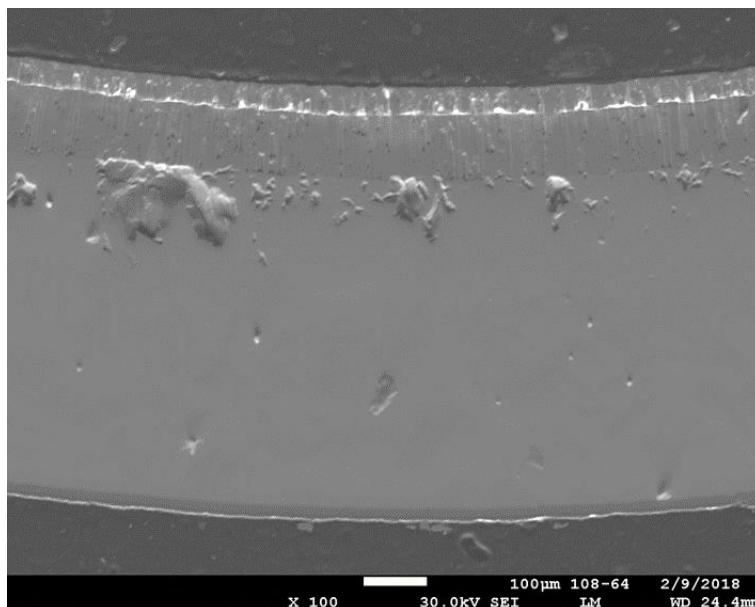
10.2.1 Vzorky hodnocené pomocí SEM

Další částí experimentu, po vyhodnocení RTG difrakce, bylo zhodnocení mikrostruktury vzorků a zjištění distribuce sledovaných prvků, které mají největší vliv na fázové transformace po vysokoteplotní expozici a na mechanické vlastnosti povlakových trubek po těchto transformacích.

Do této části experimentu bylo poskytnuto pět vzorků. Jednalo se o vzorky č. 5, č. 6, č. 7, č. 8 a č. 9. Vysokoteplotní expozice proběhla v ÚJP Praha Zbraslav. Jak je patrné z tabulky č. 5 byly exponované vzorky vystaveny teplotě 1200 °C v prostředí páry po dobu 30 minut. Před provedením experimentů byly vzorky zality do elektrovedivé metalografické hmoty ConduFast od společnosti Struers, z důvodu provedení zkoumání v prostředí SEM. Umístění vzorků zalitých do hmoty je obrázku č. 35 v kapitole 10.3.1.

10.2.2 Vzorek č. 5

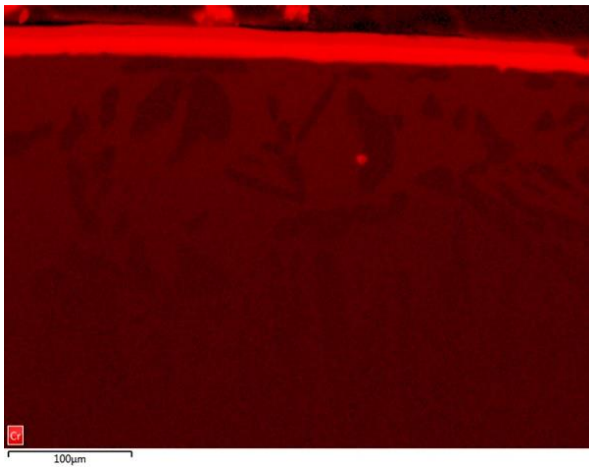
Prvním vzorkem, který byl zkoumán, je vzorek č. 5. Mikrostruktura vzorku při zvětšení 100 x a použitím urychlovacím napětí 30 kV je na obrázku č. 15 je snímek mikrostruktury vzorku při 100 x zvětšení a urychlovacím napětí 30 kV. Snímek dokumentuje stav po vysokoteplotní expozici. Na vnitřní straně vzorku je tak pozorovatelná charakteristická struktura slitiny s tvorbou povrchových oxidů, jak bylo již dříve zmíněno, následovaná vrstvou tvořenou α -Zr(O) stabilizovanou kyslíkem, dále pak přechodovou vrstvou $(\alpha+\beta)$ Zr a hlouběji již Prior β -Zr. Na vnější straně je zcela markantní rozdíl ve struktuře, kde je vrstva oxidu na povrchu tenké vrstvy CrN a dále se již vyskytuje pouze Prior β -Zr.



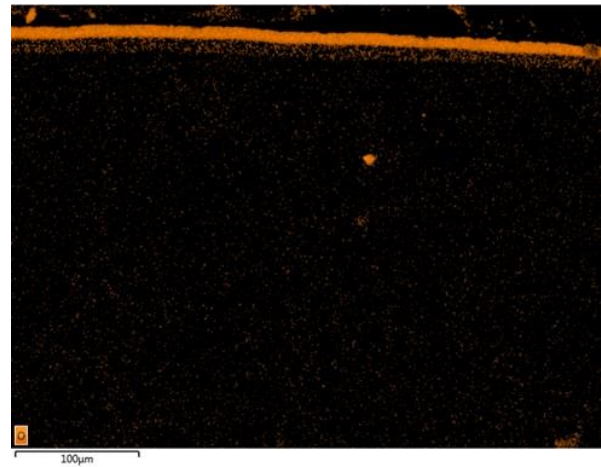
Obr. č. 15 – Snímek mikrostruktury vzorku č. 5

Po zdokumentování mikrostruktury bylo nastaveno zvětšení na hodnotu 1000 x a za pomoci EDS analyzátoru bylo provedeno zkoumání distribuce prvků v povlakové trubce. Jak je vidět na obrázku č. 16, k difuzi chromu z tenké vrstvy do slitiny nedošlo a chrom se

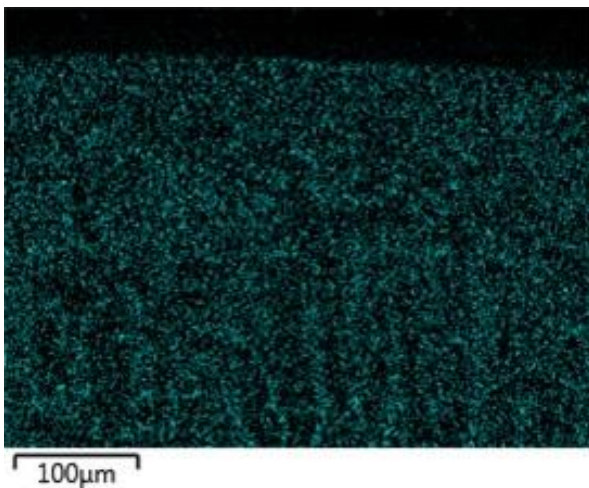
vyskytuje pouze v tenké vrstvě, kde je vázán dusíkem. Difuze Cr do matrice povlakové trubky nebyla prokázána. Na snímku č. 17, kde je zachycena distribuce kyslíku, bylo zjištěno, že nejvyšší koncentrace je na povrchu tenké vrstvy a v této vrstvě, kde byl vázán s chromem za vzniku Cr_2O_3 , což bylo prokázáno rtg. difrakcí. Z průběhu distribuce kyslíku je možné predikovat, že se v povrchové vrstvě povlakové trubky může vyskytnout vrstva $\alpha\text{-Zr(O)}$. Tento závěr lze vyvodit ze snímku distribuce Cr, kde jsou zcela jasně patrná zrna $\alpha\text{-Zr(O)}$ a distribuce kyslíku ze snímku č. 17 toto jasně dokládá. Na dalších dvou obrázcích č. 18 a č. 19 je průběh distribuce jak legujícího niobu, tak samotné matrice zirkonia, která je rovnoměrná v celém průřezu. Nevznikají tak místa s větší nebo menší distribucí prvku.



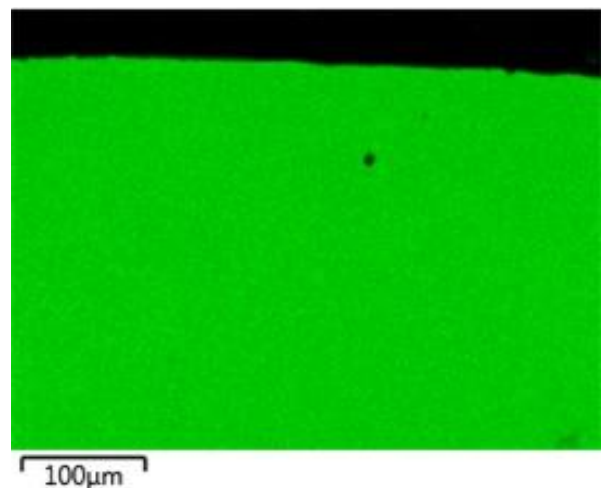
Obr. č. 16 – Distribuce Cr ve vzorku č. 5



Obr. č. 17 – Distribuce O_2 ve vzorku č. 5



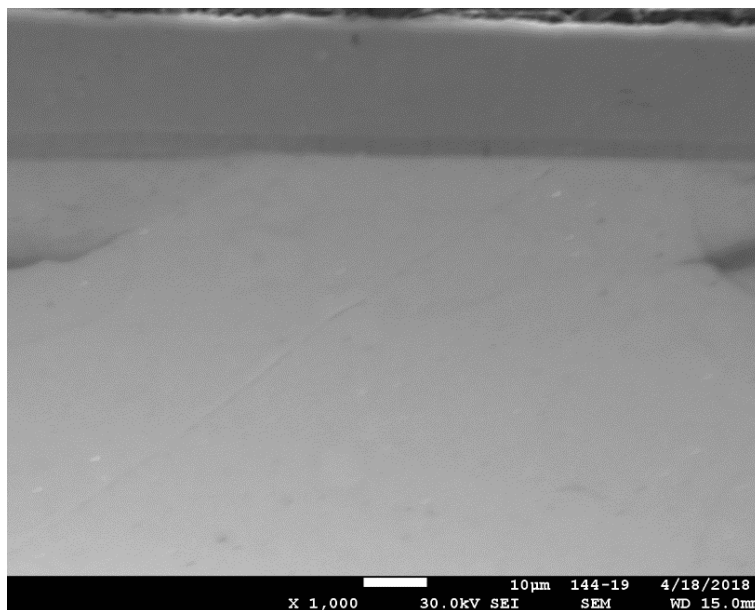
Obr. č. 18 – Distribuce Nb ve vzorku č. 5



Obr. č. 19 – Distribuce Zr ve vzorku č. 5

10.2.3 Vzorek č. 6 a č. 7

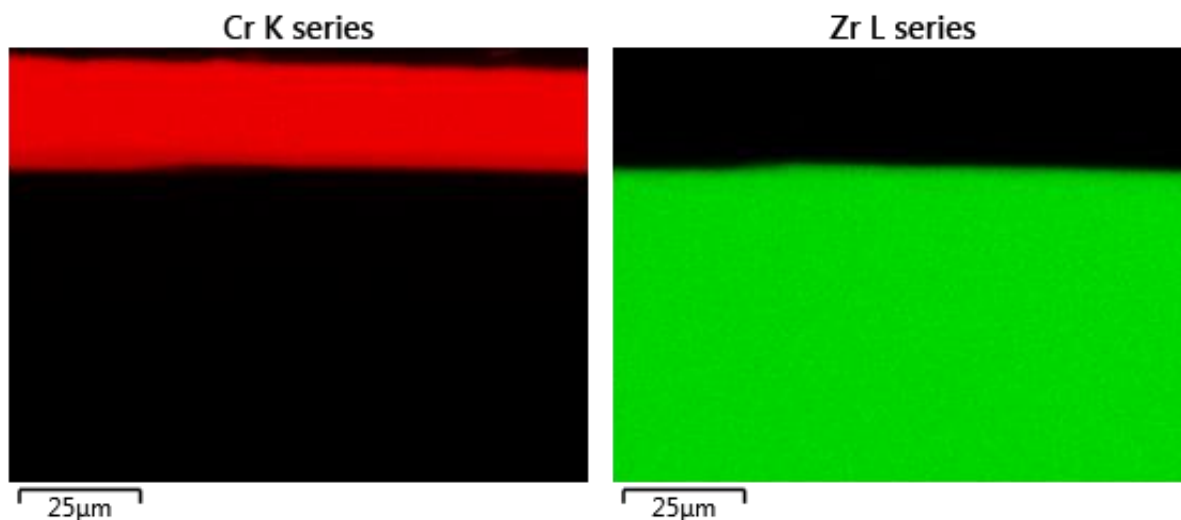
Na následujících obrázcích č. 20 až č. 22 jsou snímky vzorků č. 6. Na obrázku č. 20 je mikrostruktura zkoumaného místa vzorku. Je patrná struktura dvouvrstvy se spodní (tmavší) vrstvou CrN a vrchní (světlejší) vrstvou, která obsahuje pouze Cr.



Obr. č. 20 – Mikrostruktura vzorku č. 6, zvětšení 1000 x

Na snímku č. 21 je zachycena distribuce Cr ve struktuře tenké dvouvrstvy, kde jsou jasně patrné dvě věci. První věcí je ostrý přechod na rozhraní tenká vrstva – povlaková trubka. Toto jednoznačně vylučuje difuzi Cr do povlakové trubky. Druhou věcí je potom ostré rozhraní mezi vrstvami tenké vrstvy.

Na snímku č. 22 je zachycena distribuce Zr v povlakové trubce. Její povrch koresponduje s ostrým rozhraním tenká vrstva – povlaková trubka na snímku č. 21. Rovnoměrná distribuce jasně dokládá homogenitu materiálu bez známek znečištění.

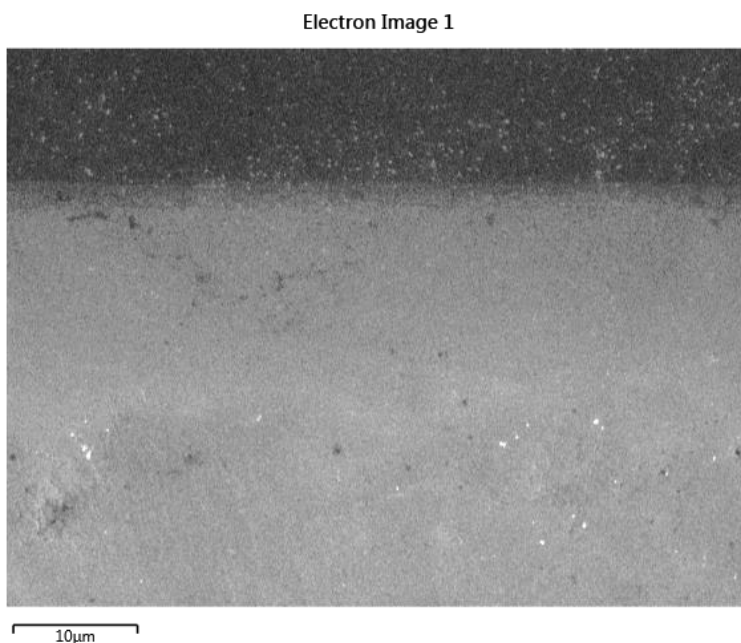


Obr.č. 21 – Distribuce Cr ve vzorku č. 6

Obr. č. 22 - Distribuce Zr ve vzorku č. 6

Na následujících obrázcích č. 23 až č. 27 jsou snímky mikrostruktury vzorku č. 7 spolu s distribucí sledovaných prvků Cr, O, Zr a Nb.

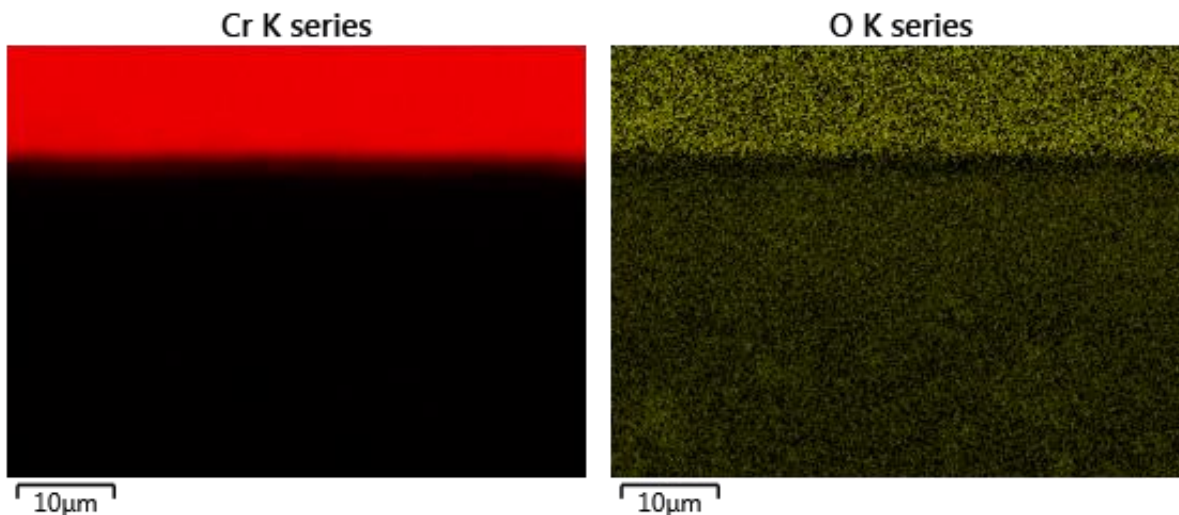
Na obrázku č. 23 je mikrostruktura vzorku se zvětšením 2000x. Větší zvětšení bylo použito z důvodu detailnějšího sledování rozhraní tenká vrstva - povlaková trubka. Sledování mikrostruktury spojené s jejich popisem a s měřením tlouštěk jednotlivých vrstev ve vzorku č. 7, stejně tak jako u vzorku č. 9, bude provedeno na světelném mikroskopu a bude tak uvedeno v kapitole 10.3.2 .



Obr. č. 23 - Mikrostruktura vzorku č. 7, zvětšení 2000x

Na snímku č. 24 je zachycena distribuce Cr v tenké dvouvrstvě a v povlakové trubce, ve stavu po vysokoteplotní expozici. I v tomto stavu je jasně pozorovatelné rozhraní bez známek difuze Cr do povlakové trubky.

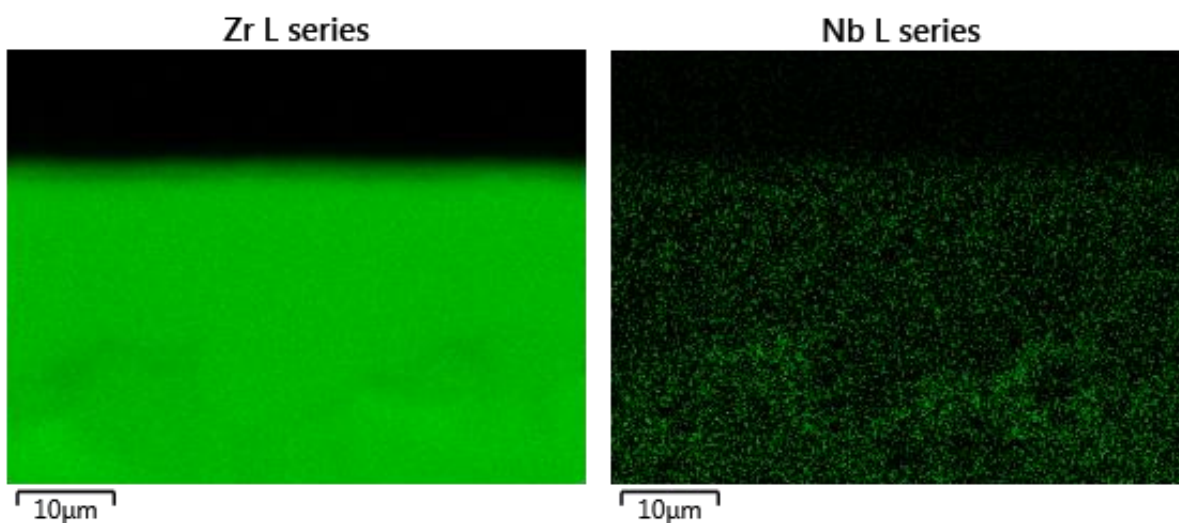
Snímek č. 25 dokumentuje distribuci O. Přítomnost kyslíku se téměř výhradně soustřeďuje do tenké dvouvrstvy a jeho množství je v této dvouvrstvě v podstatě rovnoměrné, bez zjevných známek koncentračního spádu. Množství kyslíku v povlakové trubce je nízký. Jeho vliv na fázové změny proběhlé během vysokoteplotní expozice bude zjištěn při pozorování ve světelném mikroskopu.



Obr.č. 24 - Distribuce Cr ve vzorku č. 7

Obr. č. 25 - Distribuce O ve vzorku č. 7

Distribuce Zr a Nb, která je i po vysokoteplotní expozici rovnoměrná v průřezu zirkoniové trubky je doložena na obrázcích č. 26 a č. 27.



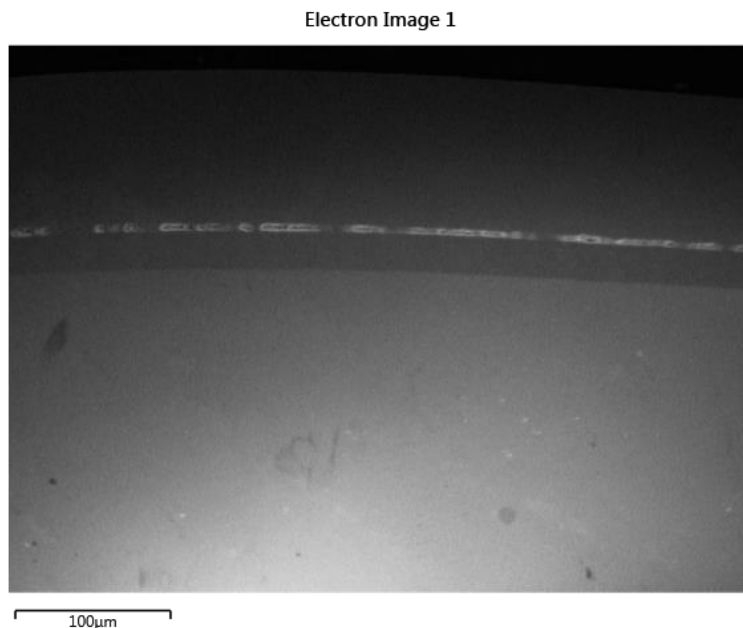
Obr. č. 26 - Distribuce Zr ve vzorku č. 7

Obr. č. 27 - Distribuce Nb ve vzorku č. 7

10.2.4 Vzorek č. 8 a č. 9

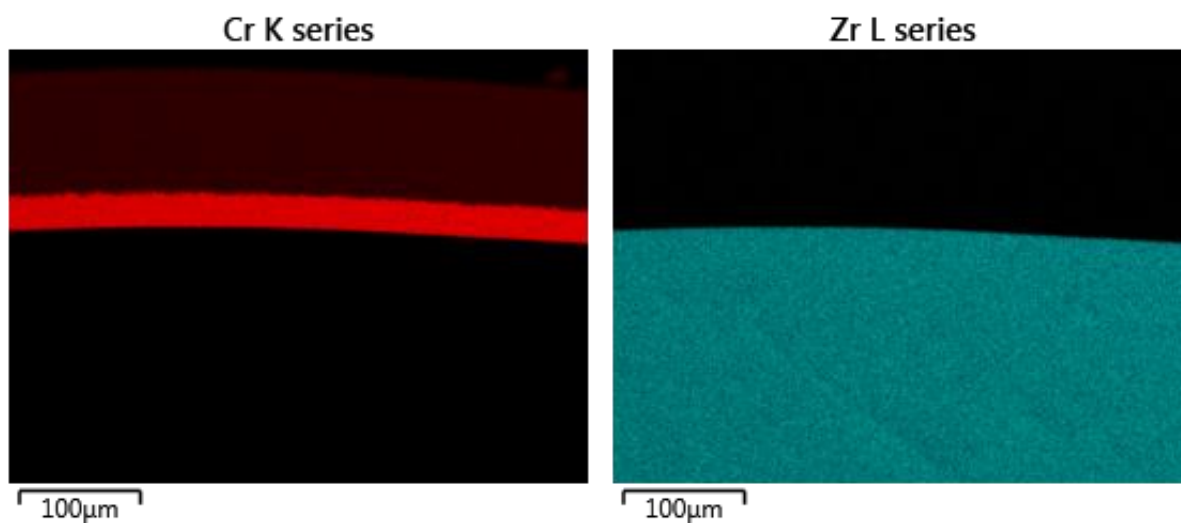
Na následujících obrázcích č. 28 až 30 jsou snímky mikrostruktury vzorku č. 8 a distribuce sledovaných prvků v původním stavu.

Na snímku č. 28 je zachycena mikrostruktura v původním stavu. Na rozhraní obou vrstev je zachycena stopa po broušení a leštění.



Obr. č. 28 – Snímek mikrostruktury vzorku č. 8, zvětšení 1000 x

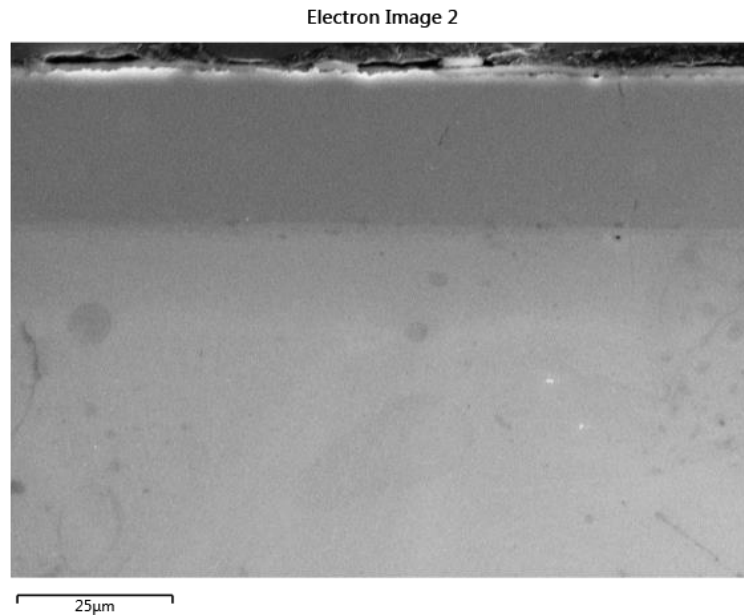
Na následujících snímcích je zachycena distribuce Cr a Zr. Na snímku č. 29 je opět zcela jasně pozorovatelné rozhraní tenká vrstva – povlaková trubka. Na vedlejším snímku č. 30 je potom jednoznačná rovnoměrná distribuce Zr.



Obr. č. 29 – Distribuce Cr ve vzorku č. 8

Obr. č. 30 – Distribuce Zr ve vzorku č. 8

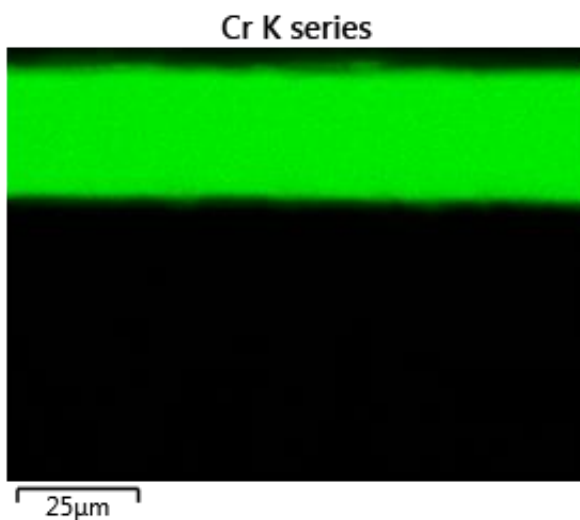
Stav po vysokoteplotní expozici vzorku č. 9 dokumentuje následující sada snímků na obrázcích č. 31 až č. 34. Opět je použito zvětšení 2000x pro jasnější interpretaci výsledků na rozhraní tenká vrstva – povlaková trubka. Na snímku č. 31, kde je mikrostruktura vzorku, je patrná vrstva tmavšího odstínu, než je povlaková trubka, která nepatří tenké dvouvrstvě. Tato vrstva bude opět identifikována pomocí světelného mikroskopu.



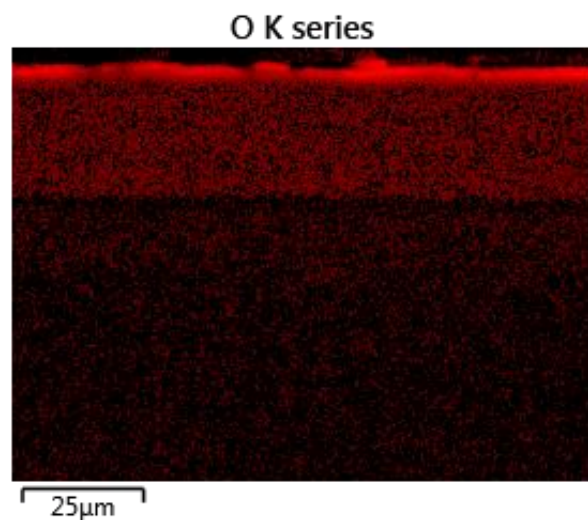
Obr. č. 31 - Mikrostruktury vzorku č. 9, zvětšení 2000 x

Na snímcích č. 31 až 34 jsou opět zachyceny distribuce jednotlivých sledovaných prvků, opět se jedná o chrom na snímku č. 31, kyslík na snímku č. 32, zirkonium na snímku č. 33 a niob na snímku č. 34.

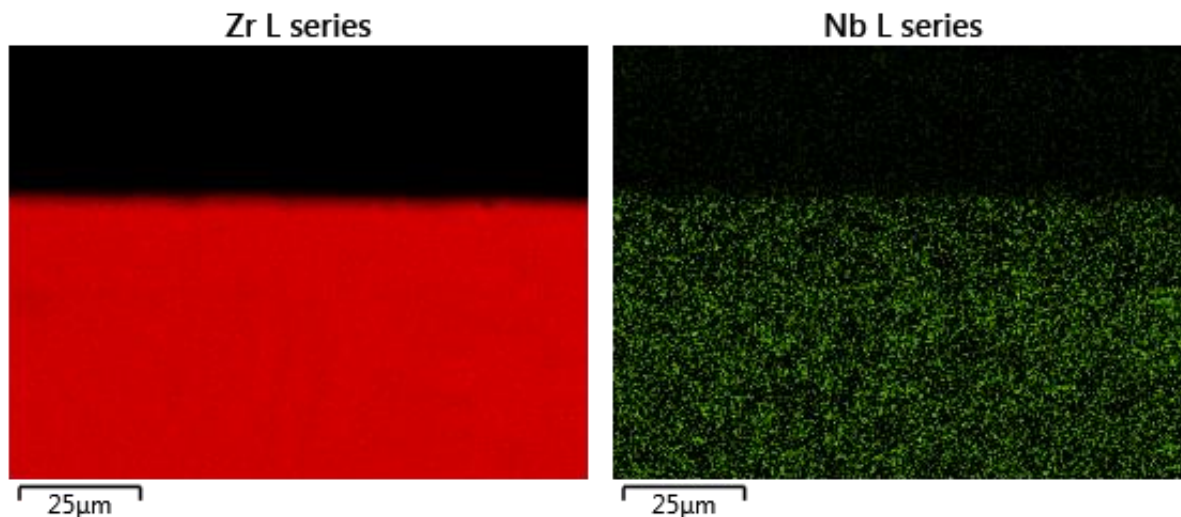
Snímek č. 31 jasně dokumentuje, že chrom se opět vyskytuje pouze v tenké povrchové vrstvě a do slitiny nedifunduje. Na snímku č. 32 je zachycena distribuce kyslíku. Na tomto snímku je patrné, že kyslík je nejvíce koncentrován v tenké povrchové vrstvě, zřejmě vrstvě oxidů, dále je v tenké dvouvrstvě zastoupen rovnoměrně. Patrné je opět ostré, již dříve zmiňované rozhraní. Na snímku je patrná také menší distribuce kyslíku ve slitině, jehož vliv bude zjištěn v další kapitole. Na snímcích č. 33 a č. 34 je zachycena distribuce zirkonia, respektive niobu. U obou prvků je jasná rovnoměrná distribuce celou plochou povlakové trubky. V tenké dvouvrstvě se nevyskytují.



Obr. č. 31 - Distribuce Cr ve vzorku č. 9



Obr. č. 32 - Distribuce O ve vzorku č. 9



Obr. č. 33 - Distribuce Zr ve vzorku č. 9

Obr. č. 34 - Distribuce Nb ve vzorku č. 9

10.3 Optická mikroskopie

Pro ověření výsledků, které byly získány z předchozích částí experimentu, byly provedeny snímky mikrostruktury na světelném mikroskopu. Této části experimentu byly podrobeny dva vzorky, které byly dle dosud zjištěných výsledků vyhodnoceny jako nejvhodnější pro další výzkum, vždy ve stavu před a po vysokoteplotní expozici. Vzhledem k předchozím výsledkům to byly vzorky č. 6 až č. 9.

10.3.1 Příprava vzorků

Příprava vzorků probíhala standardním způsobem, tedy od nejhrubšího broušení, po finální leštění. Příprava metalografických vzorků se značně zkomplikovala díky předchozím provedeným experimentům a malému množství testovaného materiálu. Výsledná kvalita metalografických výbrusů tak není zcela na špičkové úrovni, nicméně její vypovídací hodnota je však více než dostatečná a plně dokumentuje mikrostrukturu v původním stavu a ve stavu po vysokoteplotní expozici.

Vzorky byly po ukončení experimentu v SEM broušeny a leštěny na kotoučích od společnosti Struers. Jako nejvhodnější postup k dosažení odpovídající kvality metalografického vzorku byl zvolen následující: Vzorky byly nejprve broušeny po dobu 5 minut na brusném kotouči MD Alegro s diamantovou suspenzí DIA-DUO 2 s hrubostí 9 µm. Následovalo leštění na leštícím plátně MD-NAP s diamantovou suspenzí DIA-DUO 2 s hrubostí 3 µm po dobu 4 minut. Předposledním krokem bylo leštění na leštícím plátně MD-SAT s diamantovou suspenzí DIA-DUO 2 s hrubostí 1 µm, opět po dobu 4 minut. Mezi jednotlivými kroky byly vzorky vždy řádně očištěny lihem. Po tomto kroku byly vzorky čištěny v ultrazvukové čističce v lihu. Závěrečnou fází přípravy vzorků bylo leštění na leštícím plátně MD-NAP se směsí koloidního křemíku OP-U. Tato fáze se opakovala celkem 5x, vždy po dvou minutách a oplachem lihem. Závěrečným krokem před zkoumáním na

světelném mikroskopu bylo opět vyčištění vzorku v ultrazvukové leštičce, opět v lihu. Připravené vzorky k pozorování jsou na obrázku č. 35.

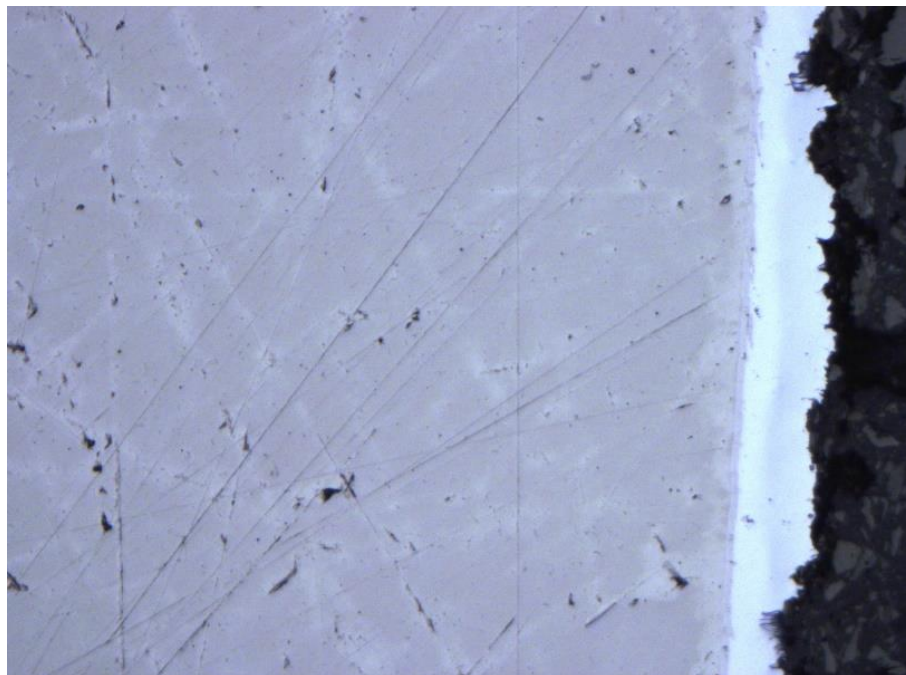


Obr. č. 35 – Připravené vzorky s označením typu tenké vrstvy a stavu

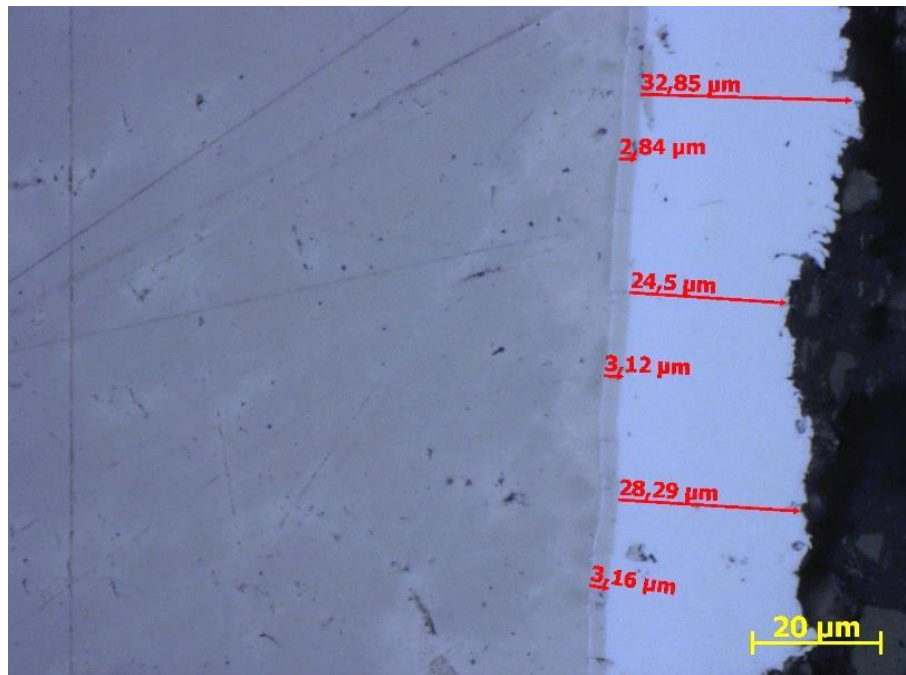
10.3.2 Výsledky zkoumání

Na obrázcích č. 36 a č. 37 jsou snímky vzorku č. 6 při zvětšení 200 x, respektive 500 x. Na snímku č. 36 při zvětšení 200 x je patrná struktura základní matrice zirkoniové povlakové trubky bez teplotního ovlivnění. Celá struktura je tak tvořena nízkoteplotní α -Zr fází. Při tomto zvětšení není patrná dvouvrstvá struktura tenké vrstvy.

Na snímku č. 37 se zvětšením 500 x je zcela jasně patrná struktura tenké dvouvrstvy. Provedeným měřením na snímku bylo zjištěno, že tloušťka tenké vrstvy CrN je cca 3 μm , což odpovídá poskytnutým údajům z ÚJP Praha Zbraslav. Tloušťka vrstvy Cr je nerovnoměrná a pohybuje se od 24,5 μm do 32,85 μm . Je tedy v průměru dvakrát tlustší, než byly poskytnuté data ke vzorkům.



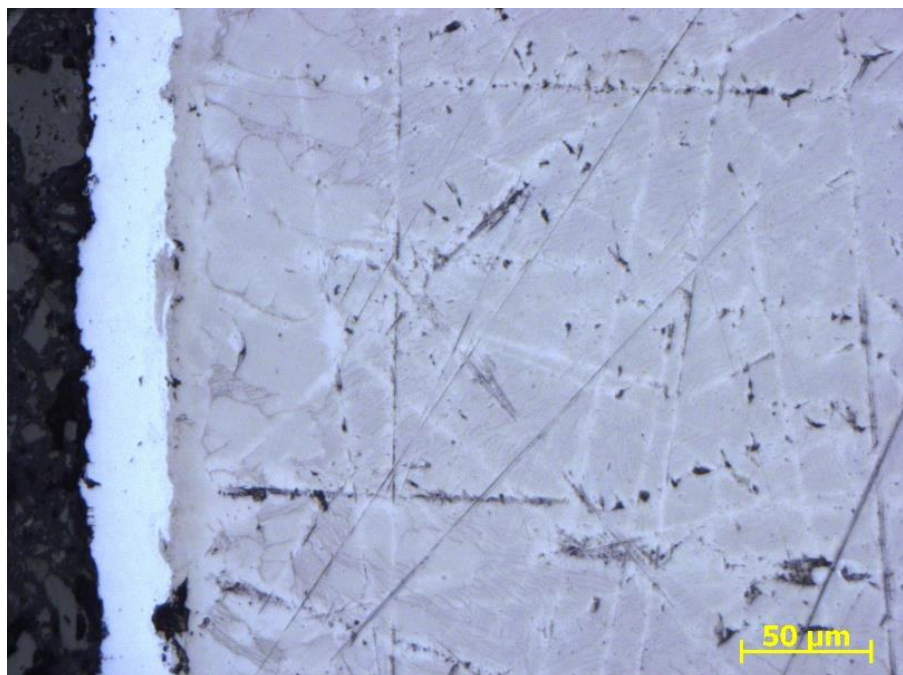
Obr. č. 36 – Vzorek č. 6, původní stav, zvětšení 200 x



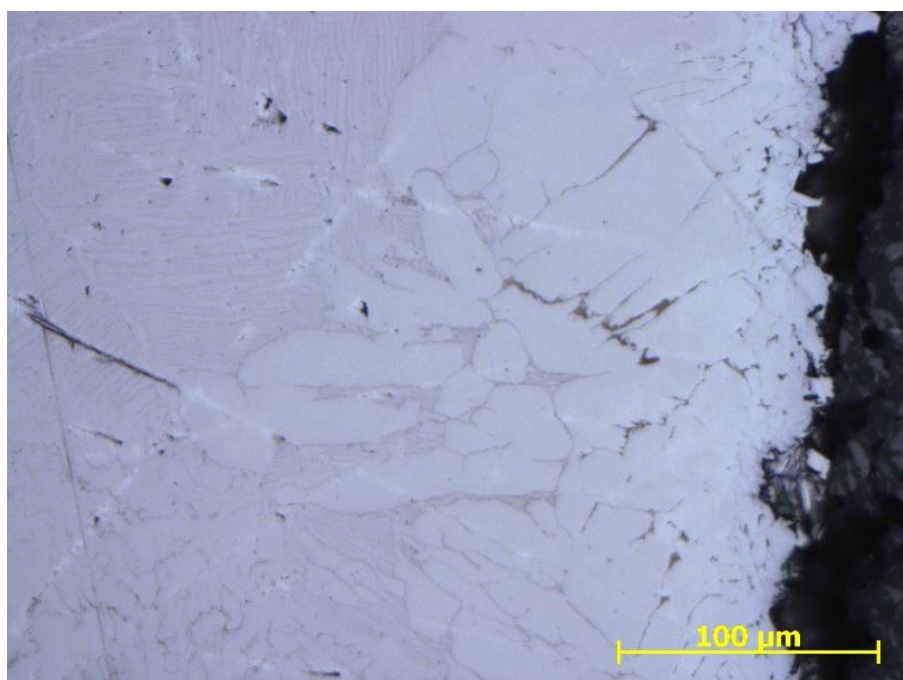
Obr. č. 37 – Vzorek č. 6, původní stav, zvětšení 500 x

Na následujících třech obrázcích č. 38 ,č. 39 a č. 40 jsou snímky vzorku č. 7. Na obrázku č. 38 je snímek vnějšího okraje vzorku se zvětšením 200 x. Na snímku je zachycena struktura, kdy základní matici povlakové trubky tvoří α -Zr(O), přechodové pásmo ($\alpha+\beta$)Zr následováno Prior β . Bližší rozbor bude proveden u snímku se zvětšením 500 x. Na následujícím obrázku č. 39 je snímek se zvětšením 200 x, který zachycuje vnitřní stranu vzorku bez tenké vrstvy. Zde je zcela jasně viditelné pásmo α -Zr(O), která má mnohem větší tloušťku než na straně vnější, přechodové pásmo ($\alpha+\beta$)Zr následováno Prior β , která se nalézá ve větší vzdálenosti od okraje.

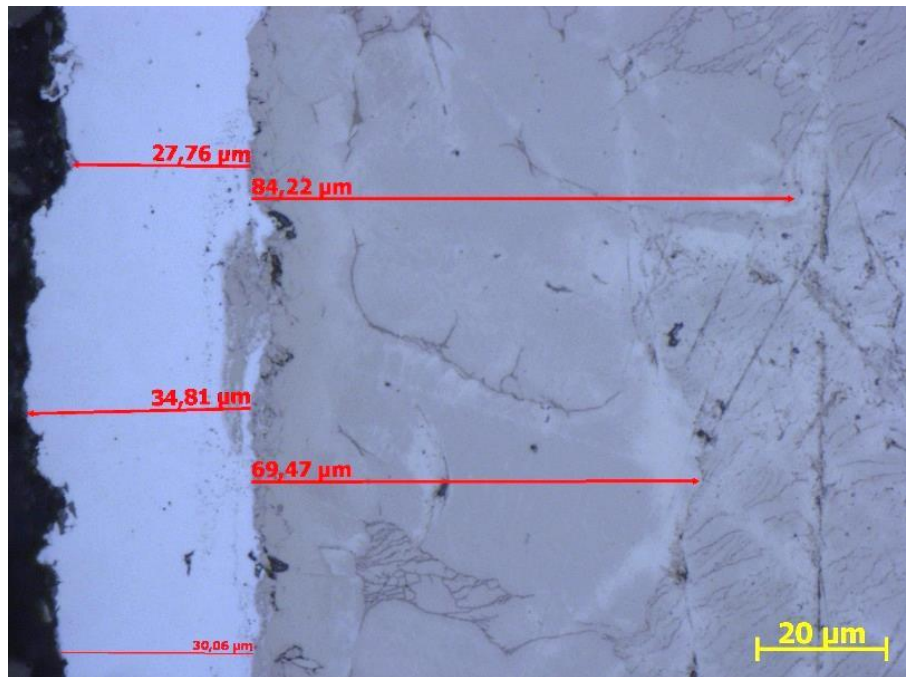
Na obrázku č. 40 je snímek mikrostruktury u vnějšího okraje se zvětšením 500 x. Tloušťka tenké dvouvrstvy oproti tloušťce vzorku v původním stavu mírně narostla, vlivem vzniku oxidické vrstvy na povrchu, která je však opticky nerozlišitelná. Tloušťka α -Zr(O) a přechodového pásma ($\alpha+\beta$)Zr je od 69,5 μm do 84,2 μm .



Obr. č. 38 – Vzorek č. 7, stav po vysokoteplotní expozici, zvětšení 200 x



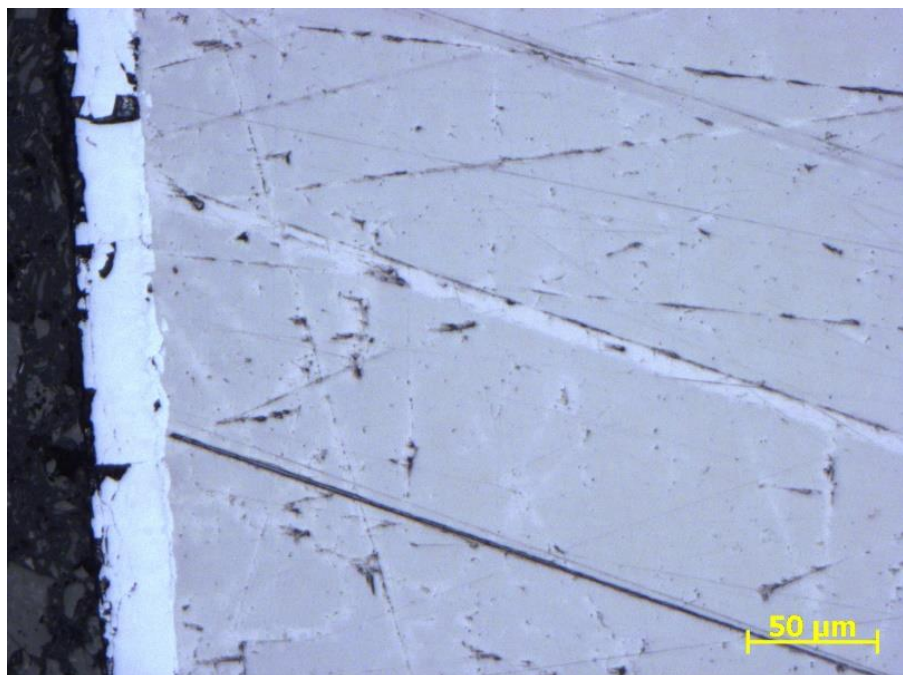
Obr. č. 39 – Vzorek č. 7, stav po vysokoteplotní expozici, zvětšení 200 x



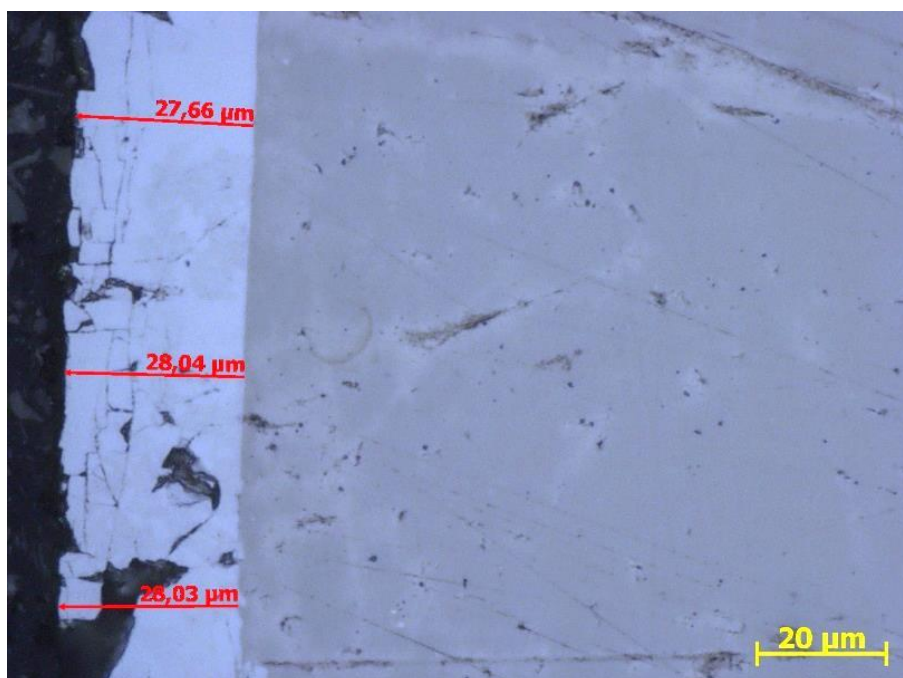
Obr. č. 40 – Vzorek č. 7, stav po vysokoteplotní expozici, zvětšení 500 x

Na následujících obrázcích č. 41 a č. 42 jsou snímky mikrostruktury vzorku č. 8. Na snímku č. 41 se zvětšením 200 x je stav mikrostruktury v podstatě shodný, jako u vzorku na obrázku č. 35. Rozdíl je v kompaktnosti tenké dvouvrstvy, což je patrné zejména na obrázku č. 41, který má zvětšení 500 x.

Na snímku č. 42 se zvětšením 500 x je patrné, že tenká dvouvrstva má tloušťku rovnoměrnou s hodnotou cca 28 μm. Na tomto snímku není patrná spodní vrstva Cr₂N, což může být způsobeno tím, že se jedná o podstechiometrický nitrid chromu, kde je zvýšeno množství chromu a tímto obě vrstvy opticky splynuly. K poškození tenké dvouvrstvy došlo při mechanickém broušení při přípravě metalografického vzorku.



Obr. č. 41 – Vzorek č. 8, původní stav, zvětšení 200 x

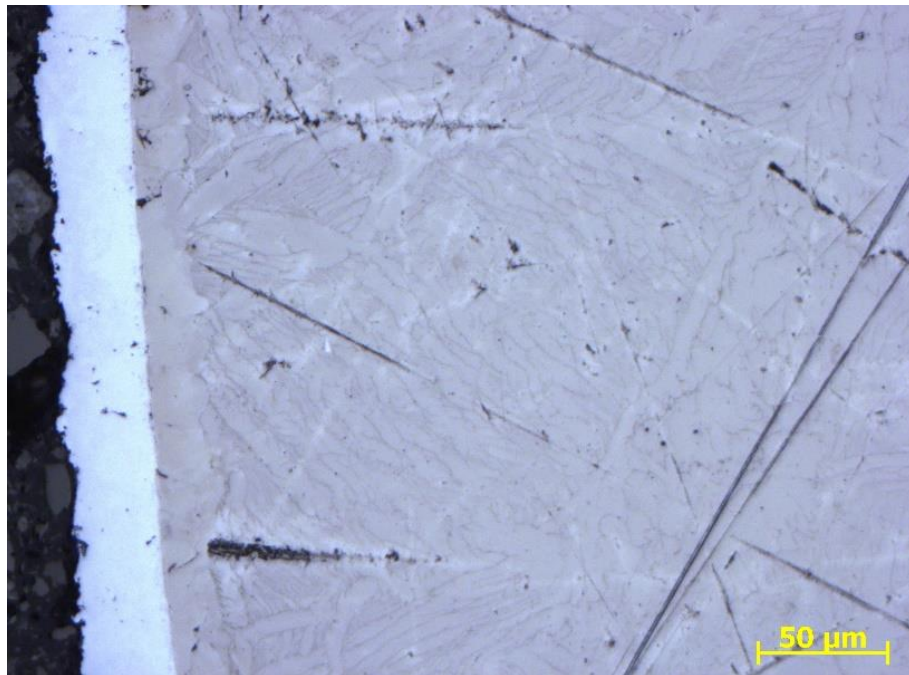


Obr. č. 42 – Vzorek č. 8, původní stav, zvětšení 500 x

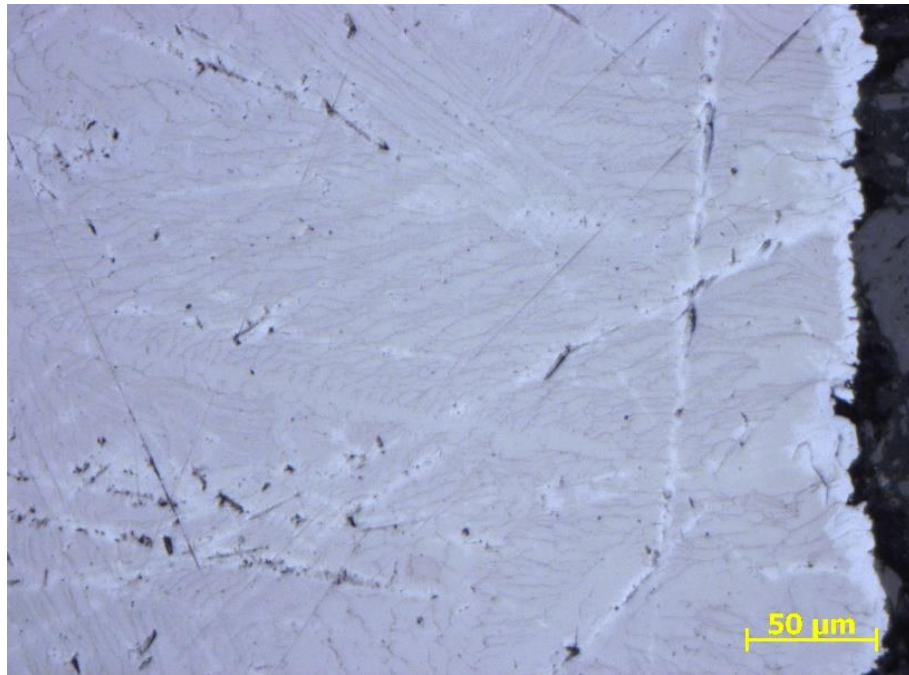
Poslední serií snímků jsou obrázky č. 43 až č. 45, kde jsou zachyceny mikrostruktury vzorku č. 9. Na snímku č. 43 se zvětšením 200 x je struktura vnější strany povlakové trubky. Na tomto snímku je patrný zvlněný reliéf tenké dvouvrstvy na vnějším okraji, opět způsobený nárůstem oxidické vrstvy. Pod tenkou dvouvrstvou je velmi slabá vrstva α -Zr(O) a přechodového pásma $(\alpha+\beta)$ Zr, jejíž měření bylo provedeno u snímku se zvětšením 500 x. Na obrázku č. 44 je snímek vnitřní strany vzorku. Zde je jasně patrný rozdíl oproti vzorku CrN+Cr v morfologii, který je obrázku č. 39. U vzorku na snímku č. 44 je fázově změněné

pásma velmi malé, v podstatě neznatelné. Toto zjištění vede k možnému závěru, že při provádění vysokoteplotní expozice byl vnitřní prostor trubky hermeticky uzavřen a došlo pouze k lokální fázové transformaci zbytky kyslíku z uzavřeného obsahu.

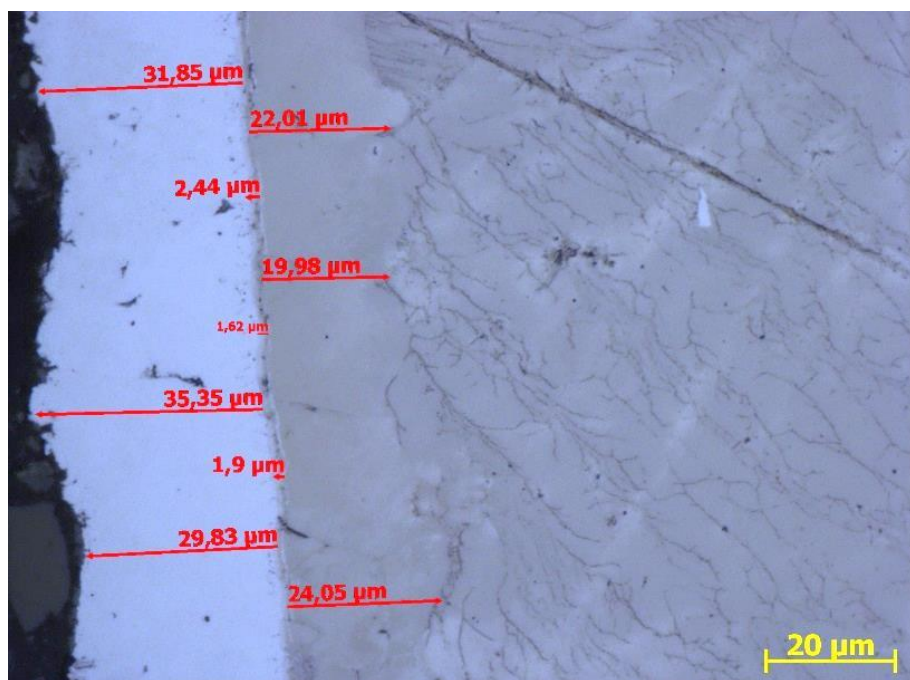
Na obrázku č. 45 je snímek se zvětšením 500 x. Zde je zachycena zvlněná tenká dvouvrstva, což je opět způsobeno nárůstem oxidické vrstvy. Tloušťka této oxidické vrstvy od 1 μm do 7 μm . Na snímku je dále zachycena tenká přechodová vrstva mezi základní matricí povlakové trubky a tenkou dvouvrstvou. S největší pravděpodobností se jedná o spodní vrstvu Cr_2N , která proběhlou fázovou transformací přešla do krystalického stavu. Tento závěr podporuje difraktogram vzorku na grafu č. 4 (viz. strana č.38). Vrstva $\alpha\text{-Zr(O)}$ a přechodové pásmo $(\alpha+\beta)\text{Zr}$ je u tohoto vzorku velmi slabé a dle měření se pohybuje od 20 μm do 24 μm .



Obr. č. 43 – Vzorek č. 9, stav po vysokoteplotní expozici, zvětšení 200 x



Obr. č. 44 – Vzorek č. 9, stav po vysokoteplotní expozici, zvětšení 200 x



Obr. č. 45 – Vzorek č. 9, stav po vysokoteplotní expozici, zvětšení 500 x

11. Diskuze výsledků

11.1 Vzorek č. 1

Vzorek č. 1 s tenkou vrstvou tvořenou pouze chromem o tloušťce 10 μm byl podroben pouze prvotnímu zkoumání pomocí RTG difrakce. V původním stavu se na difraktogramu na

grafu č. 1 (viz. strana č. 37) objevila výrazná difrakční linie chromu ve směru (200) a slabá ve směru (110). Po vysokoteplotní expozici došlo ke snížení výrazné přednostní orientace chromu ve směru (200). Po vysokoteplotní expozici se objevily difrakční linie oxidu Cr_2O_3 . Jak již bylo vysvětleno v kapitole 10.1.3, vznik tohoto oxidu byl zřejmě způsobený uvolněnými molekulami kyslíku, které se i přes poměrně vysoké vakuum udržely na stěnách vysokoteplotní komory a k jejich uvolnění došlo až vlivem vysokých teplot. Druhou variantou může být difuze kyslíku ze samotné slitiny. Další difrakční linií, která se objevila po vysokoteplotní expozici, je difrakční linie zirkonia na poloze $35^\circ\theta$, což souhlasí se standardem zirkonia. Difrakční linie o této intenzitě však napovídá, že se zřejmě nemusí jednat o správné určení, neboť na shodném místě se vyskytuje i difrakční linie křehkého eutektika ZrCr. Teplota tavení eutektika ZrCr je 1333°C . S ohledem na teplotu tavení Zr 1852°C (viz. tabulka č.1) se jedná o nízkoteplotní eutektikum. Při dosažení teploty tavení dochází k natavení hranic zrn, mezikrystalické korozi. Toto eutektikum, které se zřejmě vytvořilo v tenké vrstvě, tak může svojí podstatou tvořit koncentrátor napětí a může způsobovat vznik křehkých lomů a nestabilitu materiálu, který primárně navržen pro provozování ve velmi agresivních podmínkách aktivní zóny jaderných reaktorů. Vzhledem k tomu byl tento vzorek z dalšího zkoumání vyřazen a tenká vrstva tvořená pouze chromem byla označena jako nevhodná.

11.2 Vzorek č. 2 a č. 5

Druhým z hodnocených vzorků byl vzorek s tenkou vrstvou z CrN o tloušťce $15\ \mu\text{m}$. Dle původního stavu na difraktogramu vzorku č. 2 (viz. strana č. 37) se ve struktuře tenké vrstvy vyskytuje částečně amorfní fáze označená jako Cr_2N , bez výraznější přednostní orientace. Po vysokoteplotním přechodu došlo k zániku difrakčních linií této fáze a opět, stejně jako u předchozího vzorku, ke vzniku difrakčních linií krystalických fází. Jednalo se opět o oxid Cr_2O_3 , jehož vznik byl vysvětlen u předchozího vzorku. Dále došlo ke vzniku difrakční linie chromu a opět line Cr_2N . Křehké eutektikum v tomto vzorku zjištěno nebylo.

Vzorek byl následně zkoumán v SEM a pomocí EDS byla zjišťována distribuce sledovaných prvků. Hlavním cílem bylo ověření možného vzniku ZrCr difuzí zirkonia z povlakové trubky do tenké vrstvy, případně difuzí chromu opačným směrem do povlakové trubky. Z EDS bylo zjištěno, že chrom se vyskytuje pouze v tenké vrstvě, kde je vázán jednak vazbou na dusík a jednak vazbou na difundující kyslík. S kyslíkem vytvořil chrom, dle závěrů z již zmíněného difraktogramu, oxid Cr_2O_3 a touto vazbou znemožnil jeho další zvýšenou difuzi do povlakové trubky. Vyhodnocením rozložení kyslíku v tenké vrstvě a v povlakové trubce bylo zjištěno, že se kyslík nachází převážně v tenké vrstvě, důvod již byl zmíněn. Menší množství kyslíku však dle snímku č. 17 prodifundovalo do slitiny a není tak vyloučen vznik tvrdé vrstvy fáze stabilizované kyslíkem $\alpha\text{-Zr(O)}$. Z distribuce zirkonia nebylo zjištěno, že by došlo k difuzi do tenké vrstvy a podmínky pro vznik ZrCr tak nebyly splněny.

I přes toto zjištění byl vzorek z dalšího experimentu vyloučen a zkoumání ve světelném mikroskopu již nebylo provedeno. Jak totiž bude následně objasněno, distribuce kyslíku u tenkých dvouvrstev byla podstatně nižší.

11.3 Vzorek č. 3, č. 6 a č. 7

Vzorek s tenkou dvouvrstvou CrN+Cr je prvním vzorkem, který byl podroben celému experimentu. Dle zadání z ÚJP Praha Zbraslav byla dvouvrstva tvořena spodní vrstvou nitridu chromu o tloušťce 3 μm a horní vrstvou tvořenou pouze chromem o tloušťce 17 μm . Celková tloušťka tak měla být 20 μm . Z tohoto důvodu bylo možné při použití rtg. difrakce analyzovat pouze fázové transformace v této tenké dvouvrstvě. Dle provedeného rozboru získaného difraktogramu na grafu č. 3 (viz. strana č. 38) bylo zjištěno následující: V původním stavu byly zjištěny přednostní orientace chromu, a to ve směrech (100) a (211). Vzhledem k udané tloušťce horní vrstvy nebyl na difraktogramu zjištěn dusík v žádné formě, a to díky omezené tloušťce pronikání rtg. paprsků. Po vysokoteplotní expozici došlo k lehkému zmírnění přednostní orientace ve směru (110). Dále se objevily difrakční linie oxidu Cr_2O_3 . Ani po vysokoteplotní expozici se difrakční linie dusíku a ani jeho sloučeniny neobjevily.

Zkoumáním vzorku v SEM a pomocí analýzy EDS byli zjištěny následující informace. Ve stavu před vysokoteplotní oxidací jsou ve struktuře jasně odlišitelné obě vrstvy tenké dvouvrstvy. Sledováním distribuce chromu a zirkonia je jasně patrné rozhraní tenká dvouvrstva – povlaková trubka. Nanesením tenké dvouvrstvy nedošlo k promíchání obou složek. V tenké dvouvrstvě je patrné rozhraní mezi oběma vrstvami. Při sledování stavu mikrostruktury a distribuce prvků po vysokoteplotním přechodu při zvětšení 2000 x je jednoznačně zjištěno, že chrom z tenké dvouvrstvy opět, stejně jako v předchozích případech, nedifundoval do povlakové trubky a nejsou dány podmínky pro vznik ZrCr. Sledováním kyslíku je zjištěno, že se vyskytuje v převážné většině v tenké dvouvrstvě, kdy jeho distribuce je rovnoměrná. Menší množství kyslíku je také v povlakové trubce a jeho vliv na fázové transformace byl ověřen následnou světelnou mikroskopií. Stejně jako v předchozím případě, byla distribuce zirkonia a niobu rovnoměrná celou plochou vzorku.

Závěrečným zkoumáním vzorku ve světelném mikroskopu bylo zjištěno u vzorku v původním stavu následující: Tenká vrstva obsahuje jasně rozeznatelnou horní vrstvu chromu i dolní vrstvu nitridu CrN. Horní vrstva vykazovala po celé délce nerovnoměrnou tloušťku a tato tloušťka se pohybovala od 24 μm do 33 μm . I v nejužším místě tak byla silnější, než původně udávaných 17 μm . Měření spodní vrstvy nitridu CrN jasně ukázalo, že její tloušťka odpovídá původně deklarovaným 3 μm . Tato vrstva byla kompaktní a měla jasně rozlišitelné rozhraní na obou stranách, tedy rozhraní obou vrstev, a také rozhraní s povlakovou trubkou. Povolaková trubka obsahuje pouze netransformovanou nízkoteplotní fázi $\alpha\text{-Zr}$.

Po vysokoteplotní expozici došlo k několika změnám. Podle snímků č. 38 a č. 40 se zvětšením 200 x, resp. 500 x, došlo ke zvlnění rozhraní tenká dvouvrstva – povlaková trubka, přesto však zůstalo ostré rozhraní bez vzájemné difuze jednotlivých prvků. Měření vzniklých struktur na vnějším okraji vzorku bylo zjištěno, že na povrchu horní dvouvrstvy došlo k nárůstu oxidické vrstvy, prokázané již na grafu difraktogramu č. 3 (viz. strana č. 38). Tím došlo k celkovému růstu vrstvy v řádu jednotek μm . Zásadní rozdíl byl zjištěn u snímků č. 38 a 39, které dokumentují vnější a vnitřní okraj vzorku. U vnitřního okraje vzorku byla zjištěna typická struktura povlakové trubky po vysokoteplotní expozici bez opatření ochranné

vrstvy. Transformovaná a kyslíkem stabilizovaná fáze α -Zr(O) a přechodová fáze $(\alpha+\beta)$ Zr zasahovala do hloubky až 200 μm . Tato zjištěná hloubka odpovídá dříve prováděným výzkumům a měřením, například zpráva [28]. V takto fázově transformované části prudce klesá tažnost společně se zvyšující se tvrdostí. Při celkové tloušťce povlakové trubky 900 μm se tak jedná v případě jednostranného ovlivnění o snížení průměru tažné části povlakové trubky o 22,2 %. Na vnějším okraji s aplikovanou tenkou dvouvrstvou byla tloušťka této vrstvy změřena maximálně 84 μm . Jedná se tak pouze o snížení průřezu tažného profilu o 9,3 %, V případě této dvouvrstvy se tak jedná o 58 % zúžení nebezpečné části profilu.

11.4 Vzorek č. 4, č. 8 a č. 9

Druhým vzorkem, u něhož byl proveden kompletní experimentální program, je vzorek s tenkou dvouvrstvou $\text{Cr}_2\text{N}+\text{Cr}$. Dle dodaných informací byla dvouvrstva tvořena spodní vrstvou podstechiometrického nitridu chromu o tloušťce 3 μm a horní vrstvou byl opět, jako u předchozího vzorku, pouze chrom o shodné tloušťce 17 μm . Celková tloušťka tak měla být shodných 20 μm . I zde byly difrakcí zkoumány pouze fázové transformace v tenké dvouvrstvě. Na základě rozboru difrakčních linií na difraktogramu č. 4 (viz. strana č. 38) bylo zjištěno, že v původním stavu se v tenké dvouvrstvě vyskytuje pouze chrom, a to v téměř amorfní fázi. Difrakční linie dusíku a nebo podstechiometrického nitridu Cr_2N opět nebyly přítomny vzhledem k omezené tloušťce průniku rtg. paprsků. Po vysokoteplotní expozici došlo k zániku amorfní fáze chromu její transformací na čistě krystalickou fázi a objevení se difrakčních linií chromu ve směrech (110) a (200), slabší potom ve směru (211). Intenzita, a tím i velikost krystalitů, je v přednostním směru větší než u předchozího vzorku s tenkou dvouvrstvou $\text{CrN}+\text{Cr}$. Dále se opět, stejně jako u všech předešlých vzorků objevily difrakční linie oxidu chromu Cr_2O_3 . Neobjevila se žádná další difrakční linie. Rozdílnost výsledků fázové transformace zjištěných během vysokoteplotní expozice u vzorků $\text{CrN}+\text{Cr}$ a $\text{Cr}_2\text{N}+\text{Cr}$ může být způsobena rozdílnými parametry při vytváření tenkých vrstev při jejich depozici.

Při následném zkoumání vzorků $\text{Cr}_2\text{N}+\text{Cr}$ ve stavu před a po vysokoteplotní expozici v SEM a analýzou EDS byly v podstatě zjištěny shodné informace, jako u vzorku $\text{CrN}+\text{Cr}$. Tedy ve stavu před vysokoteplotní oxidací jsou obě vrstvy tenké dvouvrstvy zcela jasně odlišitelné. Také v případě distribuce chromu a zirkonia je naprosto prokazatelná ostrá hranice na rozhraní tenká dvouvrstva – povlaková trubka. V tenké dvouvrstvě rozhraní mezi oběma vrstvami pozorovatelné nebylo. Pro analýzu ve stavu po vysokoteplotní expozici bylo opět zvoleno zvětšení 2000x. Na snímku č. 31 je patrná celkem rovnoměrná vrstva, která by mohla být tvořena transformovanou fází stabilizovanou kyslíkem α -Zr(O) společně s přechodovou vrstvou $(\alpha+\beta)$ Zr. Tento závěr podporuje distribuce kyslíku na snímku č. 32, kde je jeho koncentrace největší ve slabé vrstvičce oxidu na povrchu tenké vrstvy, rovnoměrná koncentrace v tenké dvouvrstvě a jeho množství klesá velmi rychle od rozhraní tenká dvouvrstva - povlaková trubka. Dále se jasně prokázalo, že nedošlo k difuzi chromu z tenké dvouvrstvy do povlakové trubky ani zirkonia opačným směrem, jak je doloženo na snímcích č. 31, resp. č. 33. Ani zde tedy není možné předpokládat vznik eutektika ZrCr. Distribuce niobu na snímku č. 34 je rovnoměrná, bez známek heterogenit.

Při zkoumání vzorku ve světelném mikroskopu se prokázala následující zjištění. Ve stavu před vysokoteplotní expozicí je tenká dvouvrstva kompaktní, kdy její tloušťka je

vyrovnaná a dosahuje průměrné tloušťky 28 μm . Není rozeznatelné rozhraní obou vrstev tenké dvouvrstvy. Stejně jako u vzorku s vrstvou CrN+Cr tak byla celková tloušťka dvouvrstvy větší, než deklarovaných 20 μm . Rozhraní tenká dvouvrstva – povlaková trubka bylo jasně rozlišitelné. Povlaková trubka obsahuje pouze netransformovanou nízkoteplotní fázi $\alpha\text{-Zr}$.

Zkoumáním vzorku po vysokoteplotní expozici byly zjištěny následující změny. Podle snímků č. 43 a č. 45 se zvětšením 200 x, resp. 500 x, zůstalo rozhraní tenká dvouvrstva – povlaková trubka ostré a nedošlo k jeho zvlnění. Měřením tloušťky tenké dvouvrstvy byl zjištěn její nárůst na 30 μm až 35 μm a zvlnění jejího vnějšího okraje. Toto je způsobeno nárůstem oxidické vrstvy, jak dokládá graf difraktogramu č. 4 (viz. strana č. 38). Dále se na tomto snímku zviditelnila spodní vrstva tenké dvouvrstvy tvořené Cr_2N . Její tloušťka je cca 2 μm . Zkoumáním mikrostruktury vnitřního okraje vzorku na snímku č. 44 bylo zjištěno, že zde došlo pouze k omezené zpětné fázové transformaci na fázi stabilizovanou kyslíkem $\alpha\text{-Zr(O)}$. Struktura je v podstatě až na slabou vrstvu tvořena transformovanou fází Prior β . Tohoto výsledku mohlo být docíleno tak, že podmínky při vysokoteplotní expozici nebyly shodné s předchozím vzorkem CrN+Cr. Slabší nárůst $\alpha\text{-Zr(O)}$ mohla způsobit jediné absence $\alpha\text{-Zr(O)}$ stabilizujícího kyslíku, a tedy experiment probíhal s hermeticky uzavřenou povlakovou trubicí, která byla následně rozřezána a použita ke zkoumání. Dokumentuje tak stav při havárii typu LOCA bez mechanického poškození povlakové trubky.

Dále bylo provedeno měření tloušťky vrstvy $\alpha\text{-Zr(O)}$ a přechodové oblasti $(\alpha+\beta)\text{Zr}$ na snímku č. 45. Zde bylo zjištěno, že zasahuje pouze do hloubky 19 μm až 22 μm . Při konfrontaci tohoto výsledku s předchozími výzkumy, například [28], bylo zjištěno, že nepříznivě ovlivněná vrstva tvoří pouze 3,9 % celkového průřezu povlakové trubky o tloušťce 900 μm . Oproti stavu bez ochrany tenkou vrstvou se tak jedná o zúžení nebezpečné tloušťky fáze, která je křehká, o 82,5 %.

12. Závěr

Obsahem této práce je posouzení vlivu aplikace tenkých vrstev na mikrostrukturu zirkoniových slitin na bázi Zr-Nb a jejich mechanické vlastnosti. Slitiny na bázi Zr-Nb jsou materiály, které díky svým vlastnostem, zejména vysoké korozní odolnosti v různých prostředích, a to včetně prostředí velmi agresivních, dále dobrým mechanickým vlastnostem a nízkému příčnému profilu pro zachyt tepelných neutronů, jsou více než vhodné pro využití na součásti jaderných reaktorů. Zejména se pak jedná o výrobu povlakových tyčí, ve kterých je hermeticky uzavřeno jaderné palivo. Výzkum posledních let se zaměřil zejména na pochopení fázových transformací, a s tím spojených změn mechanických vlastností, a to hlavně ve vztahu k havárii jaderných reaktorů typu LOCA (Loss-of-coolant-accident). Závažnost této havárie spočívá v razantním úniku chladicího média z aktivní zóny jaderného reaktoru, a s tím spojenému prudkému zvýšení teploty v této zóně a současnému snížení provozního tlaku. Během cca 1,5 minut dochází k nárůstu teploty na hodnoty přesahující 1000 $^{\circ}\text{C}$, při nichž dochází jednak k fázovým transformacím a jednak k prudké difuzi kyslíku

a vodíku do povlakové trubky. Při následném zaplavení aktivní zóny vodou dochází k prudkému zakalení a dalším fázovým změnám.

Výzkumy tedy byly směřovány k pochopení těchto fázových změn a navrzení co nejvhodnějšího složení slitiny Zr-Nb. V poslední době se směr výzkumu zaměřil jednak na prodloužení životnosti povlakových trubek a jednak na zvýšení jejich bezpečnosti. Jako jednou z možností dosažení požadovaného cíle je aplikace tenkých vrstev, které budou splňovat požadované vlastnosti. Zvýší korozní odolnost, zabrání zvýšené difuzi nežádoucích prvků do slitiny a tím prodlouží životnost a zvýší bezpečnost povlakových trubek. A to i v případě havárie typu LOCA.

Pro experimentální program této práce byla zvolena slitina Zr-1Nb s označením E110 ETE, jejíž složení je v tabulce č. 4. Jedná se o slitinu, která svým složením vychází z dnes běžně používané slitiny v tlakovodních (PWR, VVER) i varných (BWR) jaderných reaktorech, včetně jaderných reaktorů provozovaných na území České republiky. Na jednotlivé vzorky byly aplikovány metodou PVD s podporou iontového plátování čtyři různé druhy tenkých vrstev. Jednalo se o tenké vrstvy chromu (vzorek č. 1), nitridu chromu CrN (vzorek č. 2, č. 5) a dvouvrstvy nitridu chromu a chromu (vzorek č. 3, č. 6 a č. 7) a podstechiometrického nitridu Cr₂N a chromu (vzorek č. 4, č. 8 a č. 9). Pro zkoumání pomocí rtg. difrakce byly vzorky v původním stavu a jejich fázové změny probíhaly za zvyšující se teploty až ve vysokoteplotní komoře za vysokého vakua. Tento postup sice přesně nesimuluje první část havárie typu LOCA, tedy prudké zvýšení teploty, ale k pochopení transformačních jevů je postačující. Teplota se zvyšovala z hodnoty 25 °C až na teplotu 1100 °C se současným měřením. Vzhledem k omezené hloubce průniku rtg. paprsků do hmoty vzorků byly zkoumány fázové transformace v tenkých vrstvách. Tímto bylo zjištěno, že dochází k transformaci částečně amorfní struktury aplikovaných tenkých vrstev na strukturu čistě krystalickou. Současně byl sledována vznik oxidů ve struktuře a jejich vazbu na chrom. Fázové transformace samotné slitiny po vysokoteplotní expozici byly následně sledovány na vzorcích připravených v ÚJP Praha Zbraslav. Do dalšího zkoumání již nebyl zahrnut vzorek s tenkou vrstvou chromu z důvodu vzniku eutektika ZrCr.

Tyto vzorky byly vystaveny působení teploty 1200 °C v prostředí páry po dobu 30 minut a následně byly zalaty do elektrovedivé směsi pro pozorování v SEM, analýzu EDS a pozorování ve světelném mikroskopu. Zde tak byla zjišťována mikrostruktura vzorků před vysokoteplotní expozicí a po ní, včetně vyhodnocení distribuce sledovaných prvků kyslíku, chromu, zirkonia a niobu. U všech vzorků byla pozorována fázová transformace typická pro vysokoteplotní expozici. Tedy vznik charakteristické morfologie s vrstvou kyslíkem stabilizované tvrdé a křehké α -Zr(O) fáze, přechodové oblasti ($\alpha+\beta$)Zr fáze a Prior β -Zr fáze. Posledně jmenovaná fáze je zodpovědná za zbytkovou tažnost povlakových trubek po vysokoteplotní expozici. U dříve zkoumaných slitin bez aplikovaných tenkých vrstev byla tloušťka fáze α -Zr(O) a přechodové oblasti ($\alpha+\beta$)Zr 200 μm . Což z celkové tloušťky povlakové trubky 900 μm znamenalo podstatné snížení tažného průřezu a zvýšení rizika vzniku trhlin povlakových trubek vedoucích až k lomům. Při kontrolních měřeních u aplikovaných tenkých dvouvrstev CrN+Cr a Cr₂N+Cr bylo pozorováno snížení nepříznivě

ovlivněné oblasti 84 μm , respektive na 22 μm . Jedná se tak razantní snížení množství křehké fáze ve slitině po vysokoteplotní expozici.

Výsledky provedeného experimentu tak jednoznačně dokládají pozitivní vliv aplikovaných tenkých vrstev na povlakové trubky. Takto ošetřené povlakové trubky obsahují až o 82,5 % větší množství Prior β -Zr fáze, která ve slitině po proběhlých fázových transformacích zodpovídá za zbytkovou tažnost. Předpokladem, vycházejícím z toho zjištěného závěru je, že v případě havárie jaderných reaktorů nebude docházet k praskání povlakových trubek a vysypání jaderného materiálu vně tyto povlakové trubky. Dále manipulace s takto fázově transformovanými povlakovými trubkami v palivových kazetách bude bezpečnější s eliminováním následných trhlin a lomů při vytahování těchto kazet z prostoru poškozené aktivní části jaderného reaktoru.

Zdroje:

- [1] Online, *Facts about zirconium*, [vid: 2017-10-25], dostupné z <https://www.livescience.com/34610-zirconium.html>
- [2] online, *Zirkonium*, [vid: 2017-11-05], dostupné z <http://www.prvky.com/40.html#vlastnosti>
- [3] online, *Mineral Species containing Zirconium*, [vid: 2017-11-05], dostupné z <http://webmineral.com/chem/Chem-Zr.shtml#.Wgax-WjWy00>
- [4] online, *Typy jaderných reaktorů*, [vid: 2017-11-18], dostupné z <http://proatom.luksoft.cz/jaderneelektrarny/typyreaktoru/>
- [5] KOUTSKÝ, J., KOČÍK, J.: *Radiation damage of structural materials*, Praha Academia, 1994
- [6] BAKER, H.: *ASM Handbook, vol.3, Alloy phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio 1992
- [7] KRISHAN, R., ASUNDI, M.K.: *Zirconium alloys in nuclear technology*, Proc. Indian Acad. Sci, Vol. 4, April 1981
- [8] COX, B.: *Some thoughts on the mechanism of in-reactor corrosion of zirconium alloys*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 336, February 2005
- [9] COX, B.: *J. Electrochem. Soc.* 108, 1961
- [10] CHUNG, H.M.: *Difference in Behavior of Sn nad Niob in Zr Metal and Oxide*, SEGFEM Topical Meeting on LOCA Issues, Argonne, Illinois, USA, 2004
- [11] online: *Zirkonium jako materiál nezbytný pro jadernou energetiku*, [vid. 2017-11-09] dostupné z: <http://proatom.luksoft.cz/view.php?cisloclanku=2009010002>
- [12] online: NIKULINA, A., SHISNOV, S., COX, B., GARZAROLLI, F., RUDLING, P.: *Manufacturing of Zr-Nb alloys*, IZNA A-6 special report, 2006, [vid: 2017-10-10], dostupné z http://www.antinternational.com/fileadmin/Products_and_handbooks/IZNA/First_chapter_IZNA6_manuf.pdf
- [12] PORTIER, L.: *Influence of Long Service Exposure on the Thermal-Mechanical Behavior of Zy-4 and M5TM Alloys in LOCA Condition*, Journal of ASTM International, 2005, vol. 2
- [13] GRANDJEAN, C.-HACHE, G.: *A State-of-the-Art Review of Past Programs Devoted to Fuel Behavior under Loss-of-coolant Condition*, Part 3 – Cladding Oxidation. Resistance to Quench and Post-Quench Loads. (výzkumná zpráva DPAM/SEMCA 2008-093), IRSN, 2008

- [14] VRTÍLKOVÁ,V.-JAROŠ,J.-KOLENČÍK,J.: *Koroze Zr-slitin (výzkumná zpráva UJP PRAHA a.s. Zbraslav a.s. 1205)*, UJP PRAHA a.s., 2006
- [15] VRTÍLKOVÁ,V.: *Analysis of revised 17 % ECRC-P criterion using oxidation database UJP*, The 7th Plenary Meeting of SEGFSM and Ad-hoc Meeting on status of LOCA test for burn-up dependent LOCA criteria, Paris, 2006
- [16] VRTÍLKOVÁ,V.-NOVOTNÝ.L.-KOLENČÍK.J.: *Termomechanické vlastnosti Zr-slitin po vysokoteplotní expozici*, (Výzkumná zpráva UJP 1204), Praha, UJP PRAHA a.s.-Zbraslav a.s., 2006.
- [17] BRACHAT,J.C.,PORTIER,L.: *Influence of Hydrogen Content on the $\alpha - \beta$ phase Transformation Temperatures and on the Thermal-Mechanical Behavior of ZR-4, and MTM alloys During the First Phase of LOCA Transient*, Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International symposium, Annecy, STP 1423, 2001
- [18] CHUNG,H.M.: *Fuel behavior under loss-of-coolant accident situation*, Nuclear Engineering and Technology, 2005, vol. 37
- [19] KOČÍK, J., KEILOVÁ, E., BURDA, J.: *TEM Zr-slitin po vysokoteplotních přechodech* (Výzkumná zpráva DITI 302/507). Řež u Prahy, ÚJV Řež, 2008
- [20] online: *Westinghouse představil revoluční jaderné palivo, čeští vědci jsou v těsném závěsu*, [vid. 2017-11-09], dostupné z: <http://oenergetice.cz/elektrina/westinghouse-predstavil-revolucni-jaderne-palivo-cesti-vedci-jsou-tesnem-zavesu/>
- [21] ABRIATA, J.P.,GARCÉS,J.,VERSACI,R.: *The O-Zr (OxygenZirconium) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986, vol. 7
- [22] ŘÍHA, J.: *Studium fázových transformací Zr-slitin při vysokých teplotách metodami rtg. difrakce*, Disertační práce, Praha, 2012
- [23] NÉGYESI, M.: *Kinetika růstu vrstvy α -Zr(O) ve slitině Zr1Nb*, Diplomová práce, Praha 2009
- [24] online: *Zkoušky tvrdosti*, [vid. 2017-11-14], dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/Zkousky_tvrlosti.pdf
- [25] VRTÍLKOVÁ, V., NOVOTNÝ, L., LINHART, S.: *Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA* (Výzkumná zpráva UJP 1314), Praha, 2008
- [26] MACEK, K., HNILICA, F., STARÝ, V.: *Experimentální metody v materiálovém inženýrství*, Praha, Nakladatelství ČVUT 2008, ISBN: 978-80-01-03934-2
- [27] KARLÍK, M.: *Úvod do transmisní elektronové mikroskopie*, ČVUT, Praha 2011, ISBN: 978-80-01-04729-3
- [28] VRTÍLKOVÁ, V., NEGYESI, M., NOVOTNÝ, L., LINHART, S.: *Výzkumná zpráva UJP 1404, prosinec 2010*, Praha ÚJP, 2010